



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Chimie

Ecole doctorale Science de la Matière

présentée par

Pierre-Henri Lanoë

préparée à l'UMR 6226-CNRS Sciences Chimiques de Rennes
U.F.R. Structure et Propriété de la Matière (S.P.M.)

**Ingénierie moléculaire
de complexes de
platine : application à
la détection de cations
métalliques par
luminescence.**

**Thèse soutenue à Rennes
le 27 novembre 2009**

devant le jury composé de :

Abdou BOUCEKKINE

Professeur, Université de Rennes 1 / *président*

Raphaël TRIPIER

Chargé de Recherche CNRS, Université de
Bretagne Occidentale / *rapporteur*

Hani AMOURI

Directeur de Recherche, Université Pierre et Marie
Curie / *rapporteur*

Jean-Luc FILLAUT

Directeur de Recherche CNRS, Université de
Rennes 1 / *directeur de thèse*

Véronique GUERCHAIS

Directrice de Recherche CNRS, Université de
Rennes 1 / *co-directeur de thèse*

REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse ont été effectués au sein du laboratoire « organométalliques pour l'optique » de l'UMR-CNRS 6226 Sciences Chimiques de l'Université de Rennes 1. Je tiens à remercier tout d'abord mes directeurs de thèse Jean-Luc Fillaut et Véronique Guerchais, tout deux Directeurs de Recherche, pour m'avoir accueilli dans leur équipe. De par leurs qualités humaines et scientifiques, ils ont contribué au bon déroulement de ces trois années de recherche.

Les rapporteurs ont aussi toute ma gratitude, Raphaël Tripier de l'Université de Bretagne Occidentale et Hani Amouri de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris. Mes remerciements vont aussi à Abdou Boucekkine qui a accepté de présider le jury.

Je tiens à remercier les différents collaborateurs qui ont participé à la réussite de cette thèse, en commençant par J. A. Gareth Williams de l'Université de Durham (UK) de m'avoir accueilli par deux fois au sein de son laboratoire. Ses connaissances en photophysiques et sa disponibilité m'ont permis d'acquérir le savoir nécessaire à la compréhension des complexes étudiés au cours de cette thèse. Je remercie aussi le Professeur Henri Handel de l'Université de Bretagne Occidentale pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je remercie également tout les membres du CRMPO pour la qualité de leur travail d'analyse et ainsi que Sourisak Sinbandhit (s'il bande, dite...) pour la spectroscopie RMN.

Mes remerciements vont également aux permanents de l'équipe « organométalliques pour l'optique », Hubert Le Bozec, Directeur de Recherche, qui dirige l'équipe et Huriye Akdas-Kelig, Maître de conférences.

Je tiens à remercier aussi mes amis qui m'ont entouré au laboratoire Muriel Escadeillas (est-ce qu'il y a des liasses ?), Dr. Benoît Hansel (quand tu rotates, rote sous ta hotte), Marie Péliissier, Yves-Marie Hervault (l'anti baltringue), Lucie Ordronneau (abuse de la trouspinette), Dr. Vincent Aubert (élément perturbateur), ... J'espère avoir été d'aussi agréable compagnie pour eux qu'ils ont été pour moi. Et je leur souhaite à tous bon vent...

Enfin, je dédie ce travail à ma famille et à Amélie.

Liste des abréviations

Al	aliphatique
Ar	Aryle
bpy	bipyridine
[C [^] N [^] C]	ligand diphenylimine
[C [^] N [^] N]	ligand phényldiimine
dbbpy	4,4'-di(terbutyl)-2,2'-bipyridine
DFT	théorie de la densité fonctionnelle
DMF	diméthylformamide
ECS	électrode au colomel saturée
HOMO	orbitale moléculaire la plus haute occupée
ICT	transfert de charge intraligand
IL	transition intraligand
L'LCT	transfert de charge ligand-ligand
LUMO	orbitale moléculaire la plus basse vacante
MLCT	transfert de charge métal-ligand
[N [^] C [^] N]	ligand phényldiimine
[N [^] N]	ligand diimine
[N [^] N [^] N]	ligand triimine
OLED	diode électroluminescente organique
ONL	optique non linéaire
ph	phényle
phen	phénanthroline
ppm	partie par million
py	pyridine
RMN	résonance magnétique nucléaire
S _{0/1}	singulet
tpy	2,5-terpyridine
tbtpy	tributylterpyridine
T ₁	triplet
T.A	température ambiante
THF	tétrahydrofurane
UV	ultraviolet

INTRODUCTION GENERALE

L'étude des propriétés de luminescence de molécules et de matériaux moléculaires constitue un domaine de recherche en plein essor. Aujourd'hui, de nombreux matériaux utilisent la luminescence et font partie intégrante de notre environnement journalier. Nous les trouvons partout sous forme d'OLED pour les nouveaux écrans plats et l'éclairage, en métrologie, en imagerie... La luminescence consiste en une désactivation de molécules excitées, suite à un stimulus physique ou chimique, par émission de lumière vers un état énergétique moins élevé. Il existe une multitude de processus d'excitation, chimique ou thermique, pour provoquer la luminescence : A chaque type d'excitation correspond une dénomination particulière de la luminescence. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons à la photoluminescence, qui résulte du passage de molécules vers leur état excité par absorption de lumière. Les études de cette thèse ont porté sur les propriétés photophysiques de complexes de platine (II) cyclométallés associés à un motif de reconnaissance de cation.

La reconnaissance de composés chimiques fait partie intégrante de notre quotidien que ce soit pour les plaisirs gustatifs et olfactifs ou la mise en évidence d'éléments nuisibles à notre santé. L'utilisation d'êtres vivants, tel que le goûteur de Cléopâtre ou les chiens spécialisés dans la recherche d'explosifs, pour la mise en évidence de toxiques, d'éléments dangereux ou d'intérêts biologiques, présente des limites (coût, fatigabilité...). Par conséquent, la mise en oeuvre de « révélateurs », physiques ou chimiques, tend à se répandre. Pour notre part, nous avons privilégié une approche chimique reposant sur les concepts liés au développement de la chimie supramoléculaire. Cette approche, vers des systèmes aptes à la détection et la mise en évidence de substrat spécifique, met en jeu une unité de reconnaissance (récepteur) couplée à une unité de transduction. Cette dernière est chargée de transmettre l'information à l'opérateur par une modulation optique (colorimétrie, émission,...). Ce concept est un système « clef-serrure »¹ (Figure 1) où un récepteur est « pensé » pour être sélectif d'un substrat donné. Divers matériaux moléculaires ont été imaginés, qu'ils soient sous forme de film organique, cristal, molécule isolée, polymère,...

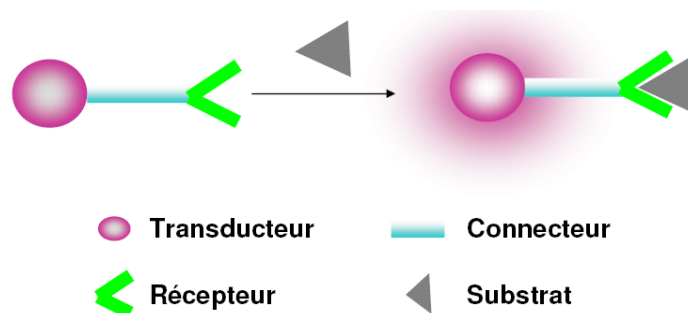


Figure 1 : Principe « clef-serrure ».

Une seconde approche est basée sur le modèle du système olfactif qui couple une multitude de cellules au travers du système nerveux chargé du recoupement des informations.² Les systèmes basés sur ce principe sont appelés « nez artificiel ». La sélectivité est atteinte par l'analyse des signaux qui sont individuellement non spécifiques d'un substrat mais dont l'ensemble est caractéristique de ce substrat.

Que l'on considère un système clef-serrure ou un modèle de type « nez-artificiel », il est nécessaire de développer des couples récepteur-transducteur présentant une bonne sensibilité permettant d'abaisser les seuils de détection. La luminescence est en adéquation avec cette nécessité puisqu'elle offre une haute sensibilité qui permet actuellement d'aller jusqu'à la détection d'un substrat isolé.

Le développement de sondes luminescentes a suscité un vif intérêt depuis une quinzaine d'années et tout particulièrement les travaux concernant l'imagerie médicale (e.g. traceurs luminescents) qui permettent une meilleure compréhension des processus biologiques et pathologiques. Le plus souvent, la détection se fait par l'intermédiaire d'une sonde luminescente qui a des interactions avec le substrat et dont le spectre de luminescence est différent, en absence (λ_1) et en présence (λ_2) du substrat. De nouveaux concepts sont également envisagés pour le développement de sondes moléculaires. Les plus prometteurs utilisent la sensibilité de différents phénomènes photophysiques tel que le transfert d'électron photoinduit (PET), le transfert de charge (CT), la dimérisation, la réaction à l'état excité, le transfert d'énergie... Certaines sondes luminescentes permettent de réaliser des dosages ratiométriques qui présentent comme avantage d'avoir un étalon interne généré par la coordination du substrat à la sonde moléculaire.

Dans le cas où la mise en évidence d'un substrat se fait dans une matrice présentant des composés fluorescents (e.g. le tryptophane en milieu cellulaire) en plus du substrat visé, il est intéressant de pouvoir s'affranchir de la fluorescence. Pour se faire, la luminescence en temps résolu est un outil puissant. L'application d'un délai approprié entre l'excitation de l'échantillon et la mesure du signal de luminescence permet de s'affranchir de l'autofluorescence et de la diffraction de lumière, la source étant éteinte durant l'enregistrement du signal émis. Dans ce contexte, le développement de sondes moléculaires phosphorescentes est un enjeu important.

Fluorescence et phosphorescence se distinguent par les états excités à l'origine de l'émission. Dans le premier cas, on parle d'état excité singulet et d'en l'autre d'état excité triplet. Le premier paramètre les distinguant est la durée de vie d'émission. Elle se déduit de la mesure de l'intensité de la luminescence en fonction du temps. La phosphorescence, qui implique le passage d'un état singulet à un état triplet par inversion de spin, est retardé : le temps séparant l'excitation de l'émission est plus long que dans le cas de la fluorescence. Si le temps qui sépare l'irradiation de l'émission est inférieur à 1 μ s, on parle de fluorescence. Dans l'autre cas, il s'agit de phosphorescence. Le second paramètre distinguant la fluorescence de la phosphorescence est la sensibilité à l'oxygène. En effet, une molécule à un état d'excitation triplet au contact de l'oxygène subit une désactivation non radiative (pas d'émission de photons). Le dernier paramètre distinctif, entre la fluorescence et la phosphorescence, est le déplacement de Stokes, qui est plus grand dans le cas de la phosphorescence que dans le cas de la fluorescence, la phosphorescence résultant de la désactivation d'un état excité de plus basse énergie que la fluorescence.

Le passage de l'état singulet (fluorescence) à l'état triplet (phosphorescence) se fait par un croisement intersystème. Ce croisement intersystème est favorisé avec les complexes de métaux de transition tels que l'osmium (II), le ruthénium (II), l'iridium (III), le platine (II)... Ces ions de transition de la deuxième et de la troisième série ont un couplage spin-orbite fort favorisant le passage de l'état singulet vers l'état triplet.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la conception de complexes de platine (II) cyclométallés fonctionnels pour la reconnaissance moléculaire de cations. En effet, les complexes de platine (II) ouvrent de nouvelles perspectives de matériaux moléculaires pour l'optique présentant des activités en photonique (ONL[†])³ et des propriétés spectroscopiques et luminescentes pertinentes^{4,5}. L'apport de ligands appropriés permet d'exacerber ces qualités, ainsi les propriétés luminescentes du platine (II) ont-elles été exaltées par l'introduction de ligands à champ fort (liaison C-Pt). Les ligands les plus étudiés sont de type cyclométallé, incluant des cycles de types pyridine et phényle, et reflètent l'importance du positionnement de la liaison C-Pt, ainsi que l'influence des substituants portés par ces ligands cyclométallés. De plus, la luminescence basée sur l'état excité triplet de transfert de charge est reconnu pour être intense et d'une durée de vie longue. Au sein de cette famille de composés, les acétylures de platine (II) ont démontré avoir des propriétés phosphorescentes sensibles à l'environnement chimique immédiat. A titre d'exemple, le complexe **A** (Schéma 1) présente une phosphorescence dépendante du solvant.⁶ En effet, l'émission phosphorescente du complexe subit un déplacement hypsochrome entre le *n*-hexane et le dichlorométhane ($\Delta(\lambda_{em}) = -30$ nm), accompagnée par une très forte variation des durées de vie (de 1,1 μ s à 46,9 μ s). Ceci traduit un basculement de l'état excité triplet du transfert de charge métal vers le ligand bipyridine (³MLCT) vers l'état excité triplet les transitions intraligand (³IL). De plus, l'utilisation de complexes de platine (II) en tant que sondes moléculaires pour la détection de cations alcalins et alcalino-terreux, semble être pertinente. Des exemples seront présentés au cours du premier chapitre.

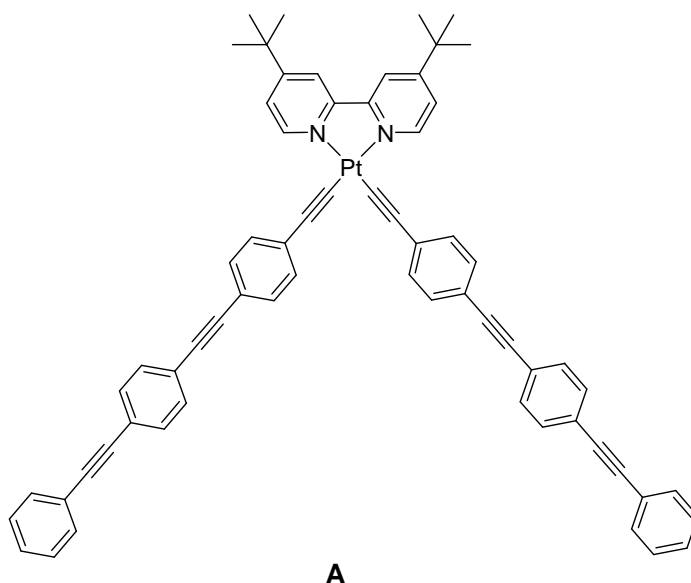


Schéma 1 : complexe A.

[†] ONL : optique non linéaire.

La pollution par les métaux lourds[‡] représente un risque important de santé publique en raison des pathologies variées que peuvent engendrer ces éléments. L'exposition aux métaux lourds prend en effet deux formes : l'inhalation de particules, et l'ingestion, directe (de poussières) ou par l'intermédiaire d'aliments contaminés. Il est essentiel de disposer de moyens de mise en évidence des métaux lourds en faible quantité.⁷

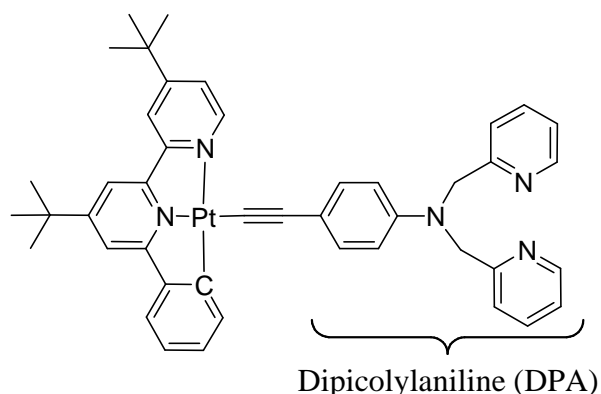
Dans le cadre de cette thèse, nous avons envisagé la conception de nouveaux complexes cyclométallés de platine (II), présentant un co-ligand acétylure fonctionnel porteur d'un site de reconnaissance moléculaire adapté à la coordination de cations métalliques (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ...). Par l'association d'une sonde phosphorescente sensible à son environnement et d'un récepteur spécifique à un cation ciblé, nous nous sommes intéressés à l'étude des effets de la coordination des cations métalliques sur les propriétés d'absorption et d'émission de ces composés. Nos travaux concernent l'étude de la sélectivité des récepteurs successivement dipicolylaniline, pyridine macrocyclique et une série de dérivés flavonoïdes ; notre intérêt s'est plus particulièrement porté sur la compréhension des modifications de propriétés optiques observées et des processus photochimiques mis en jeu.

Un premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur les acétylures de platine (II), ainsi que quelques exemples de différentes molécules luminescentes, organiques et organométalliques, pour la détection de plomb (II). Ce chapitre, sans être exhaustif, permet de mettre en avant les caractéristiques optiques propres aux complexes cyclométallés de platine (II) et l'apport spécifique de leur association à des co-ligands acétylures. Il permet également de souligner quelques principes d'application de tels complexes à la détection de cations alcalins.

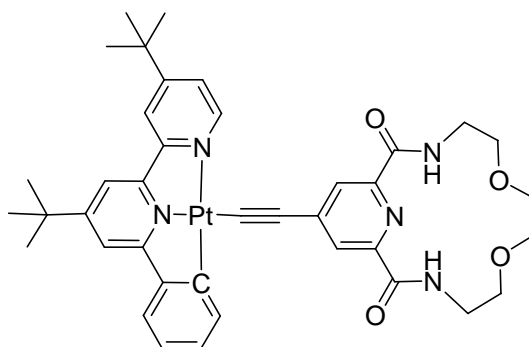
Les chapitres suivants sont consacrés aux développements de sondes phosphorescentes pour la détection de cation de métaux de transition. Notre choix s'est porté sur une famille de complexes de platine (II) où le ligand cyclométallé est un phénylbipyridine ($[C^N^N]$). Nous avons choisis le ligand acétylénique en nous appuyant sur des composés organiques connus ou présumés se coordonner aux métaux de transition.

[‡] métaux lourds : métaux dont la masse volumique est supérieure à 5-6 g.cm³.

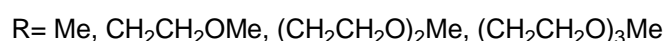
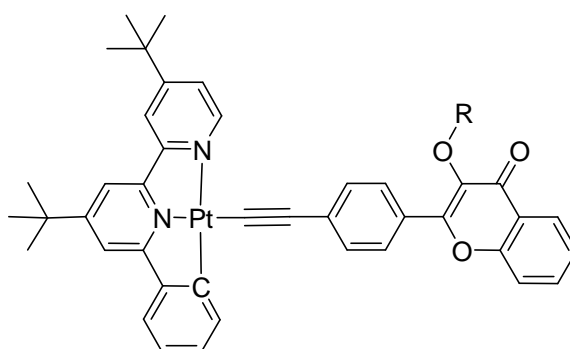
Le premier exemple, décrit dans le chapitre II, concerne l'utilisation d'un récepteur, de type dipicolylaniline. Ce récepteur est capable de complexer des cations métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} ...) au moyen de trois sites de coordination (trois atomes d'azote : pyridines et amine). De plus, il présente les caractéristiques propres à s'inscrire dans des processus d'inhibition d'émission par transfert de charge intramoléculaire ou par transfert d'électron, processus pouvant être inhibés lors de la complexation d'un cation.



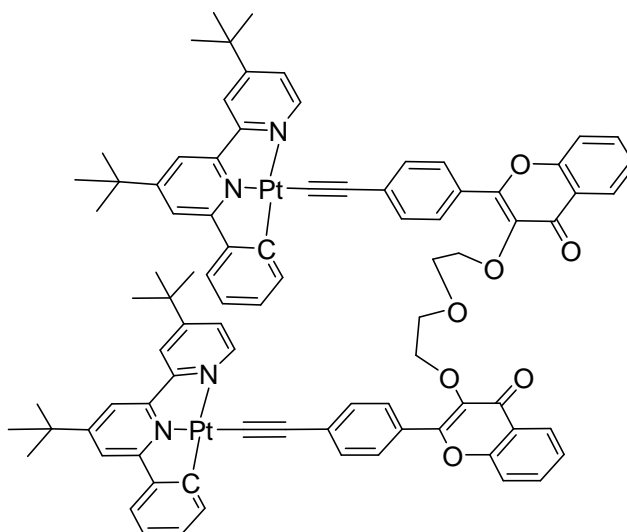
L'approche développée dans le chapitre III relève du choix de développer un récepteur sélectif aux ions plomb (II). Il s'agit d'une pyridine macrocyclique (Pymac). Les ions plomb (II) devraient être coordonnés par l'atome d'azote de la pyridine, le macrocycle agissant au travers d'un effet de taille. La complexation du plomb (II) perturbe efficacement les propriétés d'absorption et d'émission, en mettant en jeu un processus inédit. Nous proposons un inversement de sens du transfert de charge, du métal vers le ligand phénylpyridine dans le complexe libre, à un transfert de charge du métal vers le ligand acétylénique.



Les deux derniers chapitres portent sur l'association des sondes phosphorescentes $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]Pt^{\sim}$ et de dérivés flavonoïdes. L'originalité de cette approche réside en le fait que les récepteurs, dérivés flavonoïdes, sont potentiellement fluorescents. Ce rôle dual du récepteur sera illustré au travers le chapitre IV. Nous verrons que ce récepteur apportera à la fois une bonne sélectivité au plomb (II) et une réponse émissive, à laquelle le centre métallique interfère différemment en absence et en présence de cation. Il en résulte un basculement d'émission de la phosphorescence vers la fluorescence, avec modifications des durées de vie et des longueurs d'ondes d'émission.



Le dernier chapitre est consacré à une approche originale liée à la possibilité de formation d'interactions Pt--Pt au sein de composés bimétalliques. Nous avons envisagé de contrôler ces interactions au moyen de la coordination de cations métalliques. Les modifications des propriétés d'émission des complexes lorsque les interactions métal-métal existent ou non, permettraient le diagnostic de la présence ou de l'absence des cations métalliques. Nous présenterons nos premiers résultats concernant cette approche au cours du dernier chapitre.



Références bibliographiques :

- (1) Lehn, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 89.
- (2) Ellis, A. B.; Walt, D. R. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2477-2478.
- (3) Batema, G. D.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Walree, C. A.; Donegá, C. d. M.; Meijerink, A.; Havenith, R. W. A.; Pérez-Moreno, J.; Clays, K.; Büchel, M.; Dijken, A. v.; Bryce, D. L.; van Klink, G. P. M.; Koten, G. v. *Organometallics* **2008**, 27, 1690-1701.
- (4) Chan, C.-W.; Cheng, L.-K.; Che, C.-M. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 132, 87-97.
- (5) Paw, W.; Cummings, S. D.; Mansour, M. A.; Connick, W. B.; Geiger, D. K.; Eisenberg, R. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 125-150.
- (6) Goeb, S.; Rachford, A. A.; Castellano, F. N. *Chem. Comm.* **2008**, 814-816.
- (7) Miquel, M. G. *Rapport d'information n° 261 du Sénat*, **2001**.

CHAPITRE I :
INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE A : Les acétylures de platine (II)

1. Introduction.

La très forte sensibilité des méthodes analytiques basées sur les phénomènes de luminescence a conduit au développement de nombreux marqueurs fluorescents pour l'analyse et l'imagerie biologique. Les développements actuels tendent vers l'utilisation de luminophores présentant un temps de vie de luminescence long couplé à la détection du signal en temps résolu. Les principes fondamentaux de la luminescence seront rapidement décrits. Puis, je décrirai les complexes de platine (II) à ligand acétylure de manière non-exhaustive.

Une molécule portée à l'état excité après absorption d'un photon, revient à son état fondamental par divers processus de désactivation (Figure 1). Ces voies de désactivation de l'état excité sont possibles si elles ont une échelle de temps comparable à la durée de vie de la molécule à l'état excité. Un certain nombre de processus à l'état excité peuvent donner lieu à de la fluorescence (formation d'excimère ou d'exciplexe, transfert d'énergie...), mais ils sont à distinguer de la fluorescence dite « primaire ». Les caractéristiques de l'émission de fluorescence peuvent être modifiées (spectre, rendement quantique et durée de vie), ce qui peut apporter une information sur l'environnement de la molécule qui joue un rôle de sonde.¹

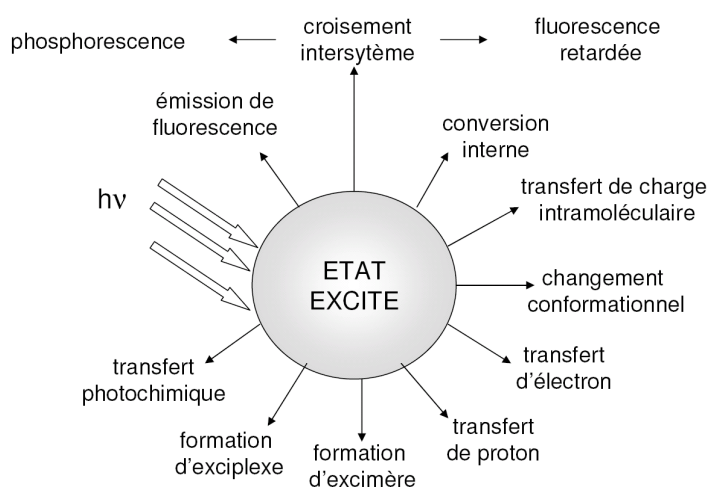


Figure 1 : Processus de désactivation de l'état excité.

Après absorption d'un photon par une molécule et passage de S_0 à S_1 , le retour à l'état fondamental S_0 de la molécule peut s'effectuer de différentes façons comme le montre le diagramme de Jablonski (Figure 2) qui permet de distinguer les transitions non radiatives et des désexcitations radiatives. Les transitions radiatives $S_1 \rightarrow S_0$ correspondent à une émission fluorescente caractérisée par la longueur d'onde d'émission, le déplacement de Stokes et la durée de vie qui est de l'ordre de la ns. L'introduction d'un cation d'un métal de la deuxième ou troisième ligne permet d'avoir accès à l'état triplet (T_1) par couplage spin-orbite. Lors de l'excitation d'une molécule par absorption de photon, la molécule passe de l'état S_0 à S_1 . A

partir de cet état S_1 , un couplage spin-orbite permet d'atteindre l'état triplet T_1 de plus basse énergie. La transition radiative $T_1 \rightarrow S_0$ est responsable de la phosphorescence et est caractérisée par une longueur d'onde d'émission, un déplacement de Stokes plus important que la fluorescence et une durée de vie de l'ordre de la μs .

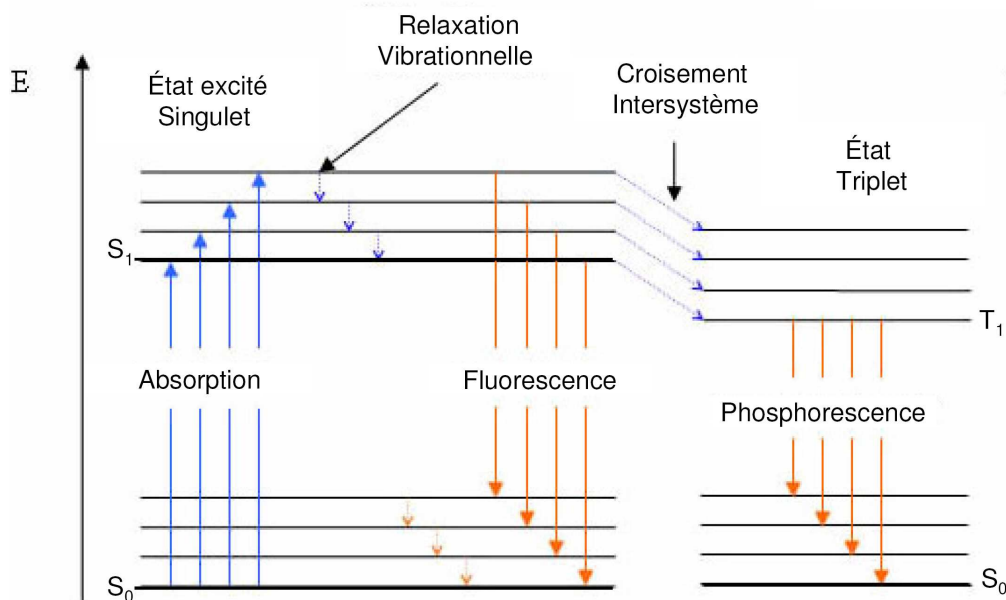


Figure 2 : Diagramme de Pérrin-Jablonski.

La durée de vie de phosphorescence, du fait de la nécessité d'un changement de spin de l'électron entre autres, est plus longue que celui de la fluorescence. Ce dernier point retient notre attention. Il est intéressant pour la détection d'avoir un système qui « émet » le plus longtemps possible ($\sim 1 \mu s$ pour la phosphorescence et $\sim 10 ns$ pour la fluorescence) en vue de travailler dans des matrices naturelles riches en molécules organiques fluorescentes. En effet, nous avons $\tau_{\text{phospho}} > \tau_{\text{fluor}}$, cela permet de s'affranchir des « pollutions » visuelles des molécules fluorescentes.

A ce titre, les propriétés en photoluminescence des complexes de métaux de transition, et en particulier les propriétés photophysiques et photochimiques des complexes de platine à plan carré font l'objet de nombreuses recherches en raison des multiples applications qui en découlent.²⁻⁵ Parmi celles-ci, les propriétés de photoluminescences des complexes de platine sont particulièrement étudiées et ont permis de donner lieu à des applications en tant que sondes émissives pour l'ADN^{5,6} ou pour la détection d'oxygène singulet⁷.

Afin de mieux appréhender les propriétés de luminescence de ces complexes, il est important de décrire l'environnement immédiat du platine et la géométrie des complexes. La structure électronique de l'état fondamental pourra être identifiée, ainsi que les premiers états excités résultant des différentes excitations électroniques pouvant se produire dans les

complexes : transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT), transfert de charge interligand (L'LCT) ou transition intraligand (IL). Ce sera l'objet d'une première partie de ce chapitre. Je présenterai les trois grandes familles d'acétylures de platine (II) : $[N^{\wedge}N]Pt-(C\equiv C-R)_2$, $[N^{\wedge}N^{\wedge}N]Pt-C\equiv C-R^+$ et $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]Pt-C\equiv C-R$. Avant d'introduire leur application en tant que sonde moléculaire pour la détection de cations de métaux et d'alcalino-terreux, je présenterai les interactions Pt--Pt consécutives de la planéité des complexes de platine.

Il faut noter qu'une famille importante de complexes de platine ne sera pas décrits dans ce chapitre : $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]Pt-R$. Ces complexes ont été développés par Gareth Williams et ont un champ étendu d'application, tel qu'en ONL⁸ et dans les OLED^{9,10}.

2. Les complexes de platine (II).

Les complexes phosphorescents que nous étudierons dans le cadre de cette thèse sont des complexes de platine (II) de configuration électronique d^8 . En s'intéressant à un diagramme simplifié des orbitales d'un complexe de platine (II), on remarque que la géométrie adoptée par le complexe est de type plan carré autour du métal (Figure 3). Cette géométrie provoque l'éclatement des orbitales avec une orbitale inoccupée de haute énergie ($d_{x^2-y^2}$) et les quatre autres orbitales (d_{xy} , d_{z^2} , d_{xz} et d_{yz}) sont stabilisées. L'ordre énergétique de ces quatre dernières orbitales dépend directement du type de ligand (nombre de liaisons σ et conjugaison π des ligands...).

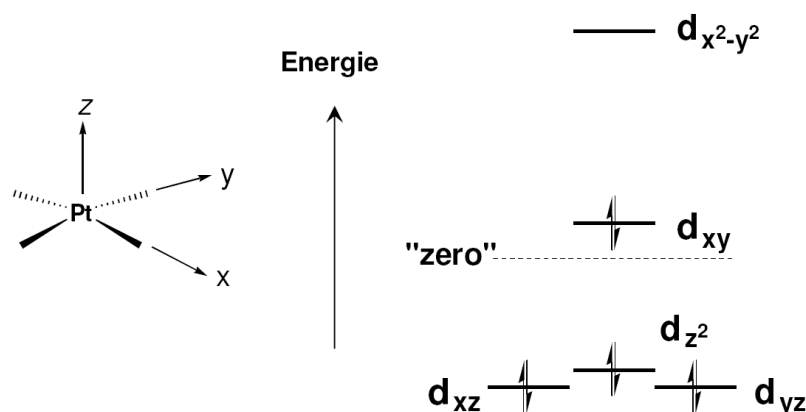


Figure 3 : Diagramme simplifié de l'éclatement des orbitales d du platine (II).

En l'absence de ligands aromatiques, l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ est fortement anti-liante et si elle est peuplée par absorption de lumière, le complexe subit de très fortes distorsions à l'état excité et les longueurs des liaisons platine – ligand sont affectées. En effet, on remarque que le minimum d'énergie pour l'état excité d-d est fortement déplacé par rapport au minimum de l'état fondamental (Figure 4 gauche). Ceci n'est pas favorable à l'observation d'émission de l'état excité, puisqu'il existe un niveau isoénergétique permettant la conversion d'énergie interne par des voies non radiatives. De plus, la constante des transitions non radiatives (k_{nr}) est importante, alors que la constante des transitions radiatives (k_r) est faible pour les transitions d-d interdites par les règles de sélection de Laporte.¹¹

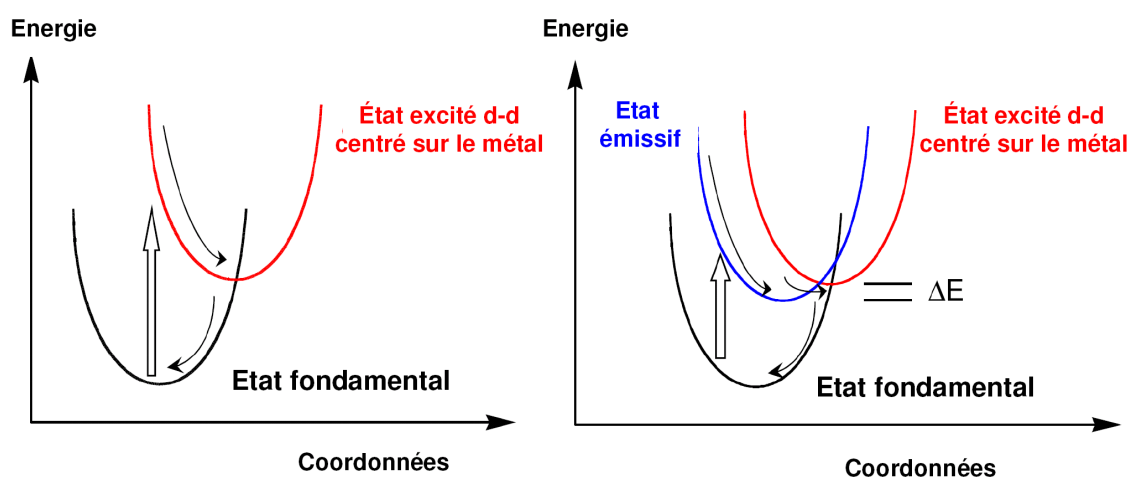


Figure 4 : Illustration du déplacement des puits d'énergie potentielle pour l'état excité d-d d'un complexe de platine d^8 , formés par le peuplement de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ des états excités ; gauche : sans effet de ligands à champ fort ; droite : avec effet de ligands à champ fort.

L'introduction de ligands aromatiques autour du platine (II) permet d'atteindre de nouveaux états excités attribués aux transitions centrées sur le ligand ($\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$) et des transferts de charges du métal vers le ligand (MLCT, $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{L})$). Dans la plupart des complexes, l'énergie de ces états excités est plus basse que celle de l'état excité d-d (Figure 4 droite). Toutefois, l'état excité d-d peut toujours être accessible et avoir un effet délétère sur la luminescence des complexes. Les propriétés émissives des complexes sont directement liées à l'écart énergétique (ΔE) entre l'état excité d-d et les autres états excités (LC et MLCT).

A partir des années 1980, ont été décrits les premiers complexes de platine (II) d^8 à géométrie plan carré luminescents en solution et à température ambiante.¹²⁻¹⁵ Il apparaît que pour l'obtention de complexes fortement luminescents à température ambiante, il est nécessaire d'introduire des ligands présentant des états excités de basse énergie et/ou capables de donner des électrons ou ayant un pouvoir inductif donneur. Ainsi nous pouvons citer le cas des complexes **1**¹⁶ et **2**¹⁷ (Figure 1). Le complexe **1** n'a pas de ligand à champ fort et il est non émissif à température ambiante en solution, tandis que le complexe **2**, possédant un ligand cyclométallé, est phosphorescent à température ambiante en solution (DMF, 293 K, 495 nm, $\tau = 4 \mu\text{s}$, $\phi = 0,012$).

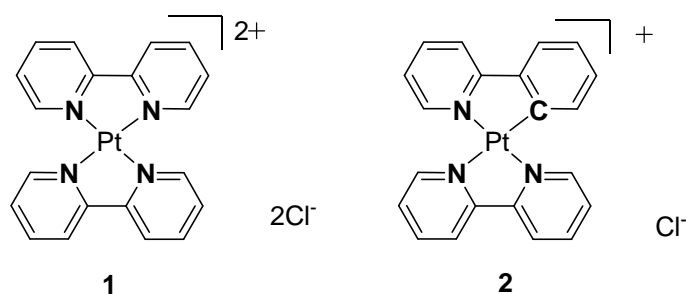


Figure 5 : complexes **1** et **2**.

En effet, les ligands à champs forts permettent d'augmenter l'énergie des transitions $d-d$ ($\uparrow\Delta E$) et de favoriser les transitions radiatives. Les ligands cyclométallés, comme la 2-phénylpyridine et leurs analogues, permettent cette augmentation du fait de la présence de la liaison métal-carbone. Par exemple, les complexes **3**¹⁸ et **2a,b**¹⁷ sont phosphorescents à température ambiante, respectivement dans l'hexane et le diméthylformamide (DMF) (Schéma 1). La luminescence de ces complexes a été attribuée à l'état triplet du transfert de charge du métal vers le ligand phénylpyridine ($^3\text{MLCT}$).

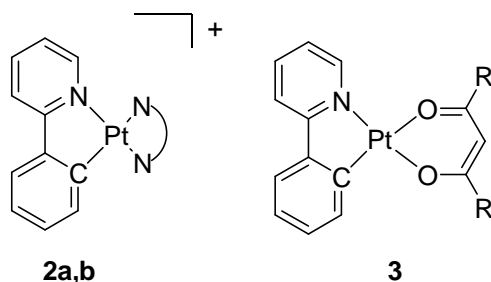


Schéma 1 : **2** : a, $N^{\wedge}N$ = bpy ou b, phen; **3** : R = Me ou *t*-Bu.

La nature de l'émission, généralement située dans le rouge, est dépendante des substituants des ligands et aussi de la nature du ligand cyclométallé : $N^{\wedge}N^{\wedge}C$, $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ et $C^{\wedge}N^{\wedge}C$.¹⁹⁻²¹ Un grand nombre de travaux consiste à des modifications des ligands cyclométallés afin de modifier les propriétés émissives des complexes.

3. Les acétylures de platine (II).

L'introduction de ligands acétylures permet de modifier les propriétés émissives des complexes de platine (II). Un des intérêts reconnus d'introduire des ligands à champs fort, comme les acétylures, est d'augmenter l'énergie de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ pour la rendre inaccessible et favoriser ainsi les transitions radiatives en solution et à température ambiante. Par exemple, Lu *et al.* ont publié une série de complexes de type $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]Pt-(C\equiv C)_nR$ ($C^{\wedge}N^{\wedge}N$ = aryl-2,2'-bipyridine) qui montrent l'influence du pont éthyne sur la nature des états excités et des propriétés de luminescences qui y sont liés.²² En effet, il a été montré par Castellano *et al.*, avec les acétylures de platine (II), que la HOMO avait une contribution des électrons d du métal et des électrons des orbitales π de l'acétylures, tandis que la LUMO est principalement centrée sur le ligand polypyridine.²³ L'état excité de plus basse énergie est basée sur la transition HOMO \rightarrow LUMO, ce qui est concordant avec un transfert de charge de type MLCT, mais il existe une contribution de transfert de charge interligand, L'LCT (avec $L' = C\equiv C-$).

3.1 Complexes : $[N^{\wedge}N]Pt-(C\equiv C-R)_2$.

Che *et al.* ont décrit le premier exemple de complexes de platine à ligands phénanthroline (phen) et bis(phénylacétylure) (**4**, Figure 6).⁴ Ils attribuent l'émission observée ($\lambda_{em} = 578$ nm, $\tau = 2100$ ns, CH_2Cl_2 , 298 K) à l'état triplet du transfert de charge du métal vers le ligand phénanthroline ($^3[d\pi(Pt) \rightarrow \pi^*(phen)]$).

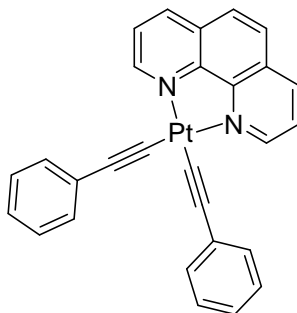


Figure 6 : complexe 4.

Eisenberg *et al.* ont synthétisé une série de complexes de platine (II) à ligands di-*tert*-butyl-bipyridine (dbbpy) et bis(arylacétylure) en faisant varier les substituants du co-ligand ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{R}$), afin de mieux comprendre la nature de l'émission (Figure 7 et Tableau 1).²⁴ Les complexes obtenus présentent une émission dans le rouge (570-640 nm) et des durées de vie longues caractéristiques de la phosphorescence. A travers ces séries, les auteurs constatent que le maximum de la longueur d'onde d'émission est déplacé vers les plus basses énergies en même temps qu'augmente le caractère électro-attracteur du substituant (**4-8**) porté par la phénanthroline ou le caractère électrodonneur du ligand acétylénique (**9-13**). Ce comportement est en accord avec une orbitale HOMO centrée sur le métal et une orbitale LUMO centrée principalement sur le ligand diimine. Ceci confirme l'attribution de Che *et al.* sur la nature de l'état excité responsable de l'émission, qui est l'état triplet de transfert de charge métal-ligand ($^3\text{MLCT}$). Ces complexes ont une émission dépendante de la concentration. En effet, la planéité des complexes permet l'interaction entre les molécules en solution, conduisant soit à une inhibition de la luminescence soit à la formation d'agrégats ou d'excimères provoquant une émission dans le proche infrarouge.

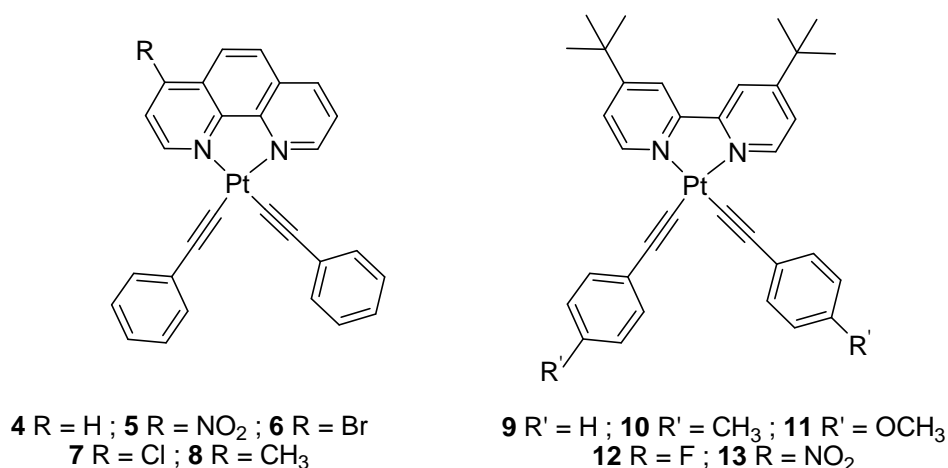


Figure 7 : Complexes 4-13.

complexes	λ_{abs} (nm) [ϵ , L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹]	λ_{em} (nm)	ϕ_{em}	τ (ns)
Pt(NO ₂ phen)(C≡C-C ₆ H ₅) ₂ (5)	397 [5 000]	582	0,003	~400
Pt(Brphen)(C≡C-C ₆ H ₅) ₂ (6)	395 [8 000]	605	0,036	366
Pt(Clphen)(C≡C-C ₆ H ₅) ₂ (7)	397 [7 200]	605	0,040	390
Pt(CH ₃ phen)(C≡C-C ₆ H ₅) ₂ (8)	396 [7 600]	575	0,098	972
Pt(phen)(C≡C-C ₆ H ₅) ₂ (4) ⁴	399 [8 000]	578	0,09	2100
Pt(dbbpy)(C≡C-C ₆ H ₅) ₂ (9)	386 [7 900]	570	0,11	691
Pt(dbbpy)(C≡C-C ₆ H ₄ -4-CH ₃) ₂ (10)	389 [8 200]	592	0,07	440
Pt(dbbpy)(C≡C-C ₆ H ₄ -4-OCH ₃) ₂ (11)	393 [6 600]	640	0,002	14
Pt(dbbpy)(C≡C-C ₆ H ₄ -4-F) ₂ (12)	385 [7 500]	570	0,14	663
Pt(dbbpy)(C≡C-C ₆ H ₄ -4-NO ₂) ₂ (13)	371 [38 100]	570	0,04	4500

Tableau 1 : Maximum d'absorption et d'émission, rendements quantiques et durées de vie dans l'acétonitrile à température ambiante.²⁴

Ces observations ont pu être étendues aux autres complexes à ligand bipyridine et arylacétylure qui présentent les mêmes variations des propriétés photophysiques en fonction de l'influence électronique des substituants.^{25,26}

Des complexes possédant des substituants non aromatiques de type éthylnylalkyle et éthylnylsilyle ont été étudiés. De la même manière que les complexes ayant des ligands acétyléniques à substituant aromatique, les propriétés d'émission (CH₂Cl₂, 298 K) dépendent du pouvoir inductif donneur (CH₃) ou attracteur (Si(CH₃)₃) du substituant de l'acétylénique. L'émission est déplacée vers les plus hautes énergies entre le complexe **14** (557 nm) et le complexe **15** (526 nm) (Schéma 1).²⁷ Il est à remarquer que les dérivés silylés sont de rares exemples de complexes de platine ayant une émission verte.

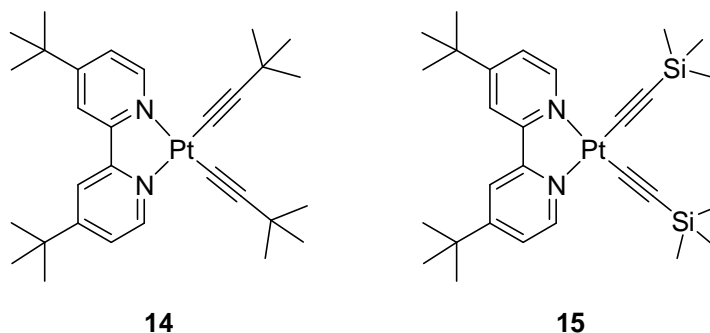


Schéma 2 : Pt(dbbpy)(C≡C-*t*-Bu)₂ **14 et Pt(dbbpy)(C≡C-SiMe₃)₂ **15**.**

Une rigidification du système et une augmentation de la conjugaison permet une amélioration importante des propriétés photophysiques en termes de rendement quantique d'émission, comme il est observé avec le complexe **16** ($^3\text{MLCT}$, $\lambda_{\text{em}} = 562 \text{ nm}$, $\phi_{\text{em}} = 0,52$, $\tau = 2\,560 \text{ ns}$) (Schéma 3).²⁸

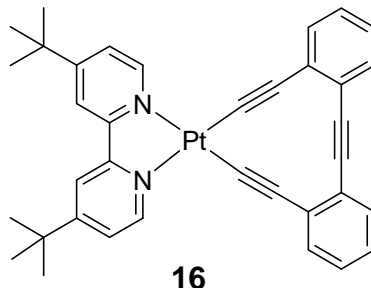


Schéma 3 : Complexe de platine à ligand *t*-butyl-bipyridine et 2-2'-diacétylure-tolane (**16**).

Castellano *et al.* ont étudié des complexes dont l'émission n'est plus attribuée à l'état $^3\text{MLCT}$ mais aux transitions $^3\pi-\pi^*$. Ceci a été observé pour des complexes à ligand bipyridine et dont le ligand acétylénique incorpore un substituant fortement aromatique comme un pérylène, un anthracène et un pyrène **17** (Schéma 4).²³

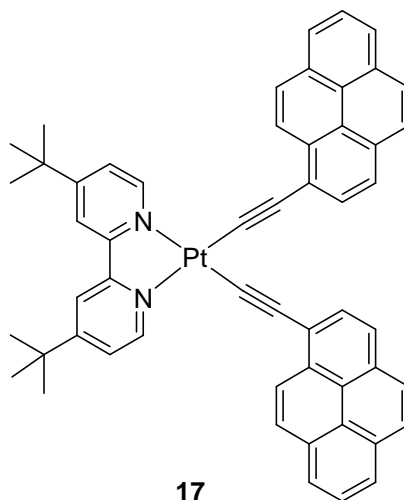


Schéma 4 : Complexe de platine à ligand *t*-butyl-bipyridine et bisacétylure-pyrène.

Le spectre d'absorption (CH_2Cl_2 , 298 K) de **17** montre des bandes intenses de haute énergie (entre 350 nm et 410 nm) attribuées aux transitions $\pi-\pi^*$ du pyrène et une bande large beaucoup moins intense et de plus basse énergie (entre 410 nm et 535 nm) attribuée au transfert de charge du platine vers le ligand diimine ($d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{dbbpy})$). Étonnamment, l'excitation à 480 nm du complexe **17** conduit à une émission dont la durée de vie est excessivement longue : 48,5 μs . Cette émission phosphorescente structurée est attribuée à l'état triplet des transitions intraligands $\pi-\pi^*$ du substituant fortement aromatique et de plus

basse énergie (660 nm, 720 nm, 730 nm) (pour comparaison : $^3\text{MLCT}$ ($\text{Pt}(\text{dbbpy})(-\text{C}\equiv\text{CPh})_2$, $\lambda_{\text{em}} = 550$ nm, CH_2Cl_2 , 298 K). La présence du centre métallique autorise le croisement intersystème et favorise l'émission de l'état triplet du substituant fortement aromatique, ce qui n'est pas observée pour le système purement organique en solution et à température ambiante.

Le groupe de Ziessel a étudié le transfert d'énergie entre le platine bipyridine et le ruthénium trisbipyridine.²⁹ En irradiant le complexe hétéro-polymétallique dans la bande d'absorption correspondant au transfert de charge MLCT du platine ($\lambda_{\text{abs}} = 454$ nm), ils observent une émission caractéristique du ruthénium trisbipyridine (612 nm). Ceci s'explique par l'existence d'un transfert d'énergie du platine vers le ruthénium. Les mêmes auteurs ont décrit récemment une triade (**18**) $\text{Pt(II)-Ru(II)-Os(II)}$ (Figure 8 gauche), où il existe un transfert d'énergie ($\text{Pt} \rightarrow \text{Ru} \rightarrow \text{Os}$) lorsque le complexe est irradié dans la bande d'absorption correspondant au transfert de charge MLCT du platine.³⁰ Dans ce cas, l'émission observée est caractéristique de l'osmium tris(bipyridine). En effet, l'osmium tris(bipyridine) amenant à un état excité de plus basse énergie, d'une part, et d'autre part la vitesse du transfert d'énergie ($K_{\text{Pt} \rightarrow \text{Os}}$) étant supérieure à celle du complexe de ruthénium ($K_{\text{Pt} \rightarrow \text{Ru}}$), le principal transfert d'énergie a donc lieu entre le platine et l'osmium (Figure 8 droite).

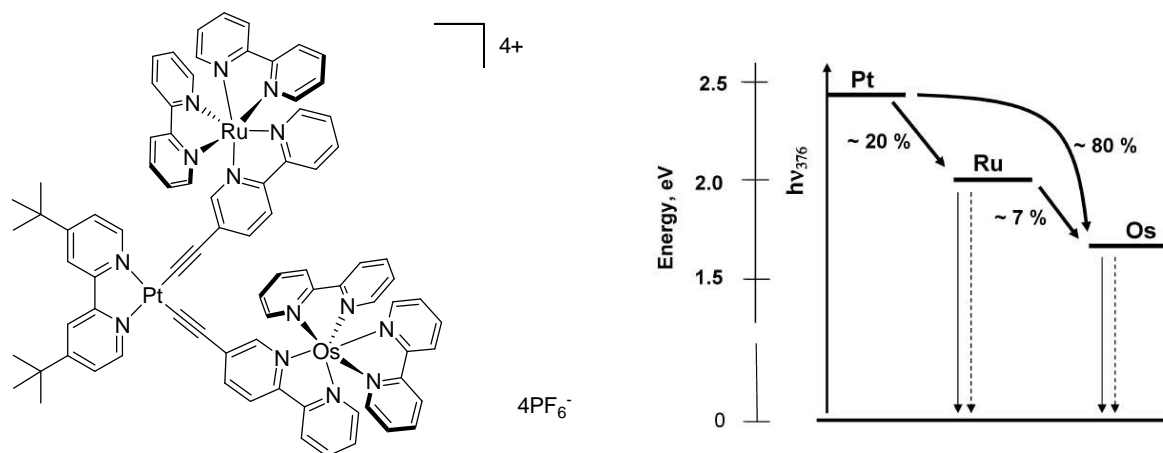


Figure 8 : Gauche : complexe **18** ; droite : diagramme illustrant les transferts d'énergie à l'état excité après irradiation à 376 nm ($d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{N}^{\wedge}\text{N})$) et les transitions radiatives (\longrightarrow) et non radiatives (\rightarrow).

3.2. Complexes $[\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^+$.

Le complexe de platine à ligand terpyridine (tpy) et chlorure $[\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{PtCl}^+$ (Schéma 5) est connu depuis les années 1930,³¹ et ses dérivés ont été étudiés comme intercalateur pour l'ADN.³² L'introduction d'un ligand terdentate est avantageuse pour la rigidité apportée au système, *a contrario* des ligands bidentates (e.g. bpy) dont l'état excité d-d donne lieu à de très fortes distorsions nuisibles aux désexcitations radiatives. Le complexe $[\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{PtCl}^+\text{X}^-$ a une couleur à l'état solide et en solution dépendante du contre anion (ClO_4^- (rouge), Cl^- (orange) et PF_6^- (jaune)).³³ Par contre, quelque soit le contre anion, le complexe $[\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{PtCl}^+\text{X}^-$ est non émissif en solution et à température ambiante du fait des ligands à champ faibles qui favorisent l'état excité non radiatif d-d.^{33,34} Le spectre d'absorption des sels de $[\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{PtCl}^+$ en solution présente plusieurs bandes. Dans l'UV ($< 350 \text{ nm}$), de fortes bandes d'absorption sont attribuées aux transitions intraligands $\pi-\pi^*$ (IL) et dans le visible ($350 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$) des bandes d'absorption beaucoup moins intenses sont observées et attribuées au transfert de charge métal-ligand (MLCT). A basse température dans un verre organique, les sels de $[\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{PtCl}^+$ montrent une émission structurée ($\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} = 465 \text{ nm}$) avec une progression vibronique de $\Delta\nu = 1400 \text{ cm}^{-1}$. Cette émission est attribuée à l'état triplet des transitions intraligands (^3IL).

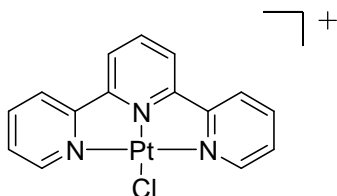


Schéma 5 : Complexe $[\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{PtCl}^+$.

L'introduction d'un ligand acétylure à champ fort, permet de baisser l'énergie du transfert de charge du métal vers le ligand terpyridine (tpy) tout en élevant celle correspondant aux transitions d-d. Ainsi, la désactivation de l'état excité devrait favoriser les processus radiatifs plutôt que ceux non radiatifs. En effet, de nombreux auteurs ont publié des exemples de complexes de platine (II) à ligand acétylure luminescents en solution et à température ambiante avec de très bons rendements quantiques.

Bien que ces complexes soient proches des dérivés à ligand bipyridine, ils se distinguent par la contribution du transfert de charge interligand ($\pi(\text{C}\equiv\text{C}) \rightarrow \pi^*([\text{N}^+\text{N}^+\text{N}])$) à l'état excité de plus basse énergie. En effet, Castellano *et al.* l'ont montré dans une étude comparative entre des complexes de platine à ligand bipyridine et leurs homologues à ligand terpyridine, dont le ou les ligands acétylures sont identiques (Schéma 6).²³

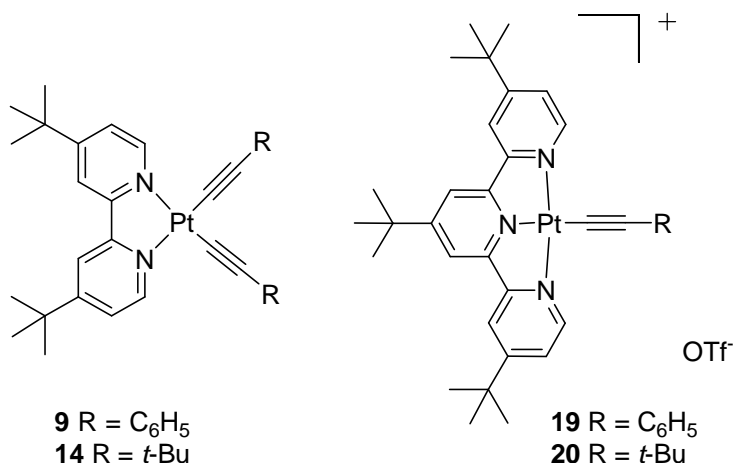


Schéma 6 : Complexes 9, 14, 19 et 20.

Les quatre complexes ont des ligands acétylures identiques deux à deux et il n'est pas attendu de fortes différences sur les spectres d'absorption au sein d'une même série dbbpy ou tbtpy. Ce qui est en effet le cas pour les complexes **9** et **14** (Figure 9 gauche). En revanche, le spectre d'absorption du complexe **19** présente une bande d'absorption de basse énergie plus large que le complexe **20** (Figure 9 droite). L'élargissement vers les basses énergies du spectre d'absorption du complexe **19** est due à la participation des électrons π du fragment $(-\text{C}\equiv\text{C}-)$ à la HOMO, conduisant à un transfert de charge interligand L'LCT ($\text{L} = \text{tpy}$ et $\text{L}' = \sim\text{C}\equiv\text{C}-$). L'état excité de plus basse énergie est un mélange de MLCT/L'LCT. Ces exemples soulignent la participation de l'acétylure à la HOMO, qui est fonction du type de complexe considéré.

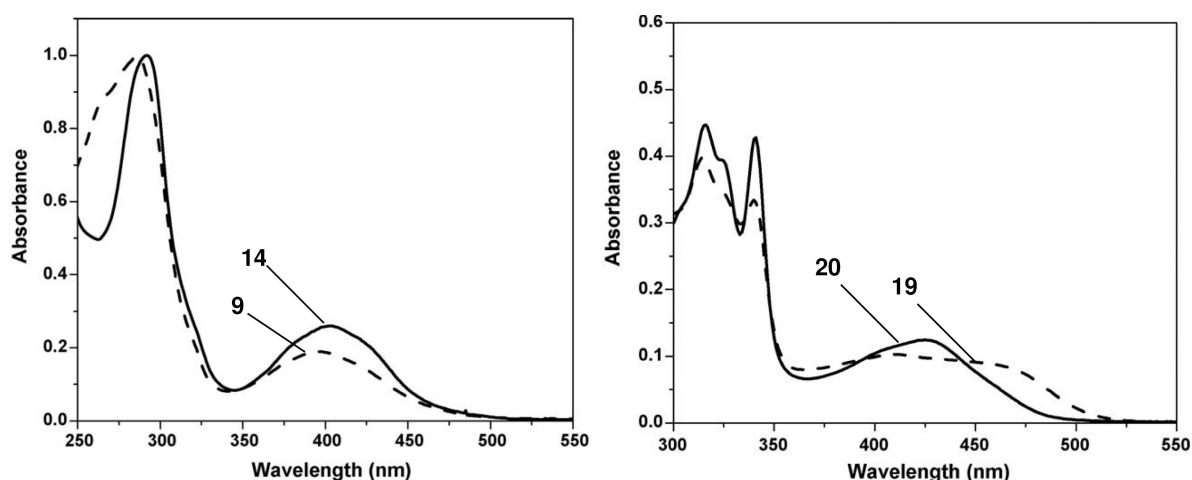


Figure 9 : Spectres d'absorption dans CH₂Cl₂ à 298 K, gauche : complexes 9 et 14 ; droite : complexes 19 et 20.

Des études théoriques réalisées par DFT et TD-DFT sur des complexes de platine (II) à ligand terpyridine et alkylacétylure ont été réalisées.³⁵ Elles montrent que les électrons π du pont éthyne participent au peuplement de la HOMO et que plus la densité électronique augmente au niveau du ligand acétylure ($\text{ex} = \text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ ³⁶) plus le caractère métallique de la HOMO diminue. Ces études confirment les observations de Catellano *et al.*.

Une des conséquences de la participation des électrons π de l'acétylure à la HOMO, est que l'énergie de l'émission observée décroît avec l'augmentation de la richesse électronique du ligand acétylure.¹⁰ Ceci a été montré par une étude de Yam *et al.* sur une série de complexes à ligand terpyridine (tpy) et arylacétylure, dont la position en *para* a été substituée par des groupements d'effet inductif donneur croissant (Schéma 7).³⁷ Les propriétés photophysiques de ces complexes ont été étudiées dans l'acétonitrile à 298 K et elles montrent que l'énergie de l'émission observée décroît de **21** ($\text{R} = \text{NO}_2$, $\lambda_{\text{em}} = 560 \text{ nm}$) à **24** ($\text{R} = \text{Me}$, $\lambda_{\text{em}} = 665 \text{ nm}$). Cette tendance a été confirmée par une seconde étude sur des complexes dont les rendements quantiques se sont révélés supérieurs (**23**, $\phi = 0,0015$; $[\text{Pt}(\text{ttpy})(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH})]^+$, $\phi = 0,30$ dans CH_2Cl_2 à 298 K).³⁸

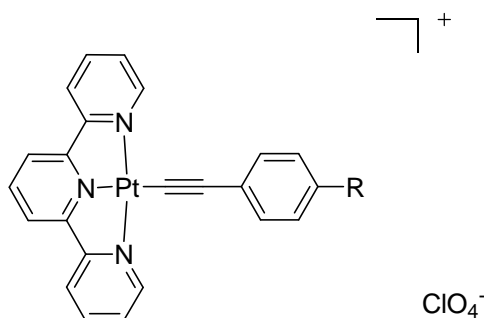


Schéma 7 : **21** $\text{R} = \text{NO}_2$; **22** $\text{R} = \text{Cl}$; **23** $\text{R} = \text{H}$; **24** $\text{R} = \text{Me}$.

De nombreux travaux ont montré l'effet nuisible sur la luminescence d'un substituant très électrodonneur, amino et alkoxy, en *para* du ligand arylacétylure. Yam *et al.* ont publié une étude de complexes à ligand terpyridine (**25-27**) dont le ligand arylacétylure est substitué en *para* par différents groupements alkylamino (Schéma 8).³⁹

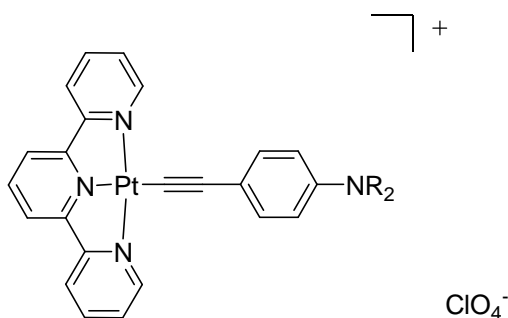


Schéma 8 : **25** $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$; **26** $\text{R} = \text{H}$; **27** $\text{R} = \text{Me}$.

Leurs spectres d'absorption (CH_3CN , 298 K) montrent une bande d'absorption intense de haute énergie (286-342 nm) attribuée aux transitions intraligands ($\pi \rightarrow \pi^*$), une bande moins intense de plus basse énergie (412-414 nm) attribuée au transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT, $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*[\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]$) et une bande de basse énergie (510-546 nm) attribuée au transfert de charge interligand (L'LCT, $(\pi(\text{C}\equiv\text{C}) \rightarrow \pi^*([\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]))$). Le déplacement vers les plus basses énergies est proportionnel au caractère électrodonneur du substituant alkylamino : **26** > **27** > **25**. Aucun de ces complexes n'est luminescent dans l'acétonitrile à 298 K. Ceci s'explique par l'existence d'un transfert d'électron à l'état excité (PET), dû au groupe amino, qui piège l'état triplet MLCT.

Lorsque ces complexes sont mis en présence d'une quantité croissante d'acide (acide *p*-toluènesulfonique), la protonation de l'amine provoque la diminution de la bande d'absorption de plus basse énergie (L'LCT) en faveur de la bande d'absorption correspondant au transfert de charge MLCT (Figure 10 gauche).

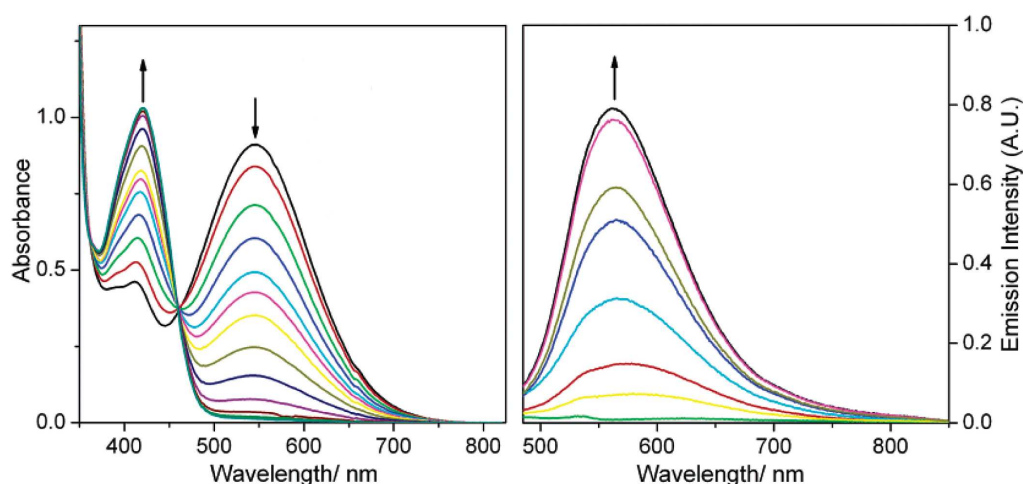


Figure 10 : Spectres d'absorption (gauche) et d'émission (droite) du complexe **25**, $2 \cdot 10^{-4}$ M, $[\text{Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,05$ M, avec ajout d'acide *p*-toluènesulfonique (de 0 à $4 \cdot 10^{-4}$ M) CH_3CN 298 K.

Dans les mêmes conditions en spectrométrie d'émission, les auteurs observent l'augmentation de l'émission concomitamment à la diminution du pH (Figure 10 droite). Ces changements s'expliquent par le fait que l'acide protonne le groupe amino bloquant le transfert d'électron. Ainsi, l'état $^3\text{MLCT}$ n'est plus piégé et le complexe peut revenir à l'état fondamental par des voies radiatives.

Ce phénomène d'interrupteur d'un groupe amino ou alkoxy a été très utilisé pour la détection de cations par des complexes de platine à ligand polypyridine de manière général, dont des exemples seront présentés ultérieurement.

Le groupe de Che a présenté une série de complexes dont le ligand acétylénique est substitué par des groupements glycosides et qui ont été utilisés en tant que marqueurs de cellules cancéreuses, malgré de faibles rendements quantiques ($[\text{t-Bu-N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-GlyAc}$, $\phi = 0,0005$, MeOH, 298 K).⁴⁰ En effet, les complexes de platine à ligand terpyridine présentent l'avantage d'être plus facilement hydrosolubles du fait qu'ils sont chargés. De plus, ces complexes présentent des activités cytotoxiques intéressantes.

Il a été décrit des complexes de platine où le ligand acétylénique est substitué par une métalloporphyrine (M = zinc ou magnésium).⁴¹ Les auteurs ont étudié la vitesse du transfert d'électron entre la métalloporphyrine (donneur) et le fragment $[\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}\sim$ (accepteur). L'excitation de la porphyrine provoque un transfert d'électron rapide (2-20 ps) vers le fragment portant le platine.

3.3. Complexes $[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt-C}\equiv\text{C-R}$.

De la même manière que dans le cas des complexes bis-acétylures de platine à ligand bipyridine, l'orthométallation permet l'introduction d'un ligand à champ fort qui a pour conséquence de favoriser les transitions radiatives, d'une part en déplaçant vers les plus hautes énergies les transitions d-d et d'autre part en augmentant l'énergie de la HOMO. Che *et al.* ont publié en 2002 les premières études portant sur des complexes de platine à ligands phénylbipyridine et acétylure portant différents substituants sur le ligand acétylénique.⁴² Ils observent en absorption une bande intense entre 430 nm et 470 nm attribuée aux transitions intraligands $\pi\text{-}\pi^*$ et une bande moins intense de plus basse énergie centrée sur 500 nm, attribuée au transfert de charge du métal vers le ligand cyclométallé.

Une première approche a été de modifier le ligand phénylbipyridine. Eisenberg *et al.* ont décrit une série de trois complexes **28-30** où ils ont varié le substituant en *para* de la pyridine centrale (Figure 11).⁴³ Ces variations ne provoquent pas de forts changements sur les spectres d'absorption qui se superposent remarquablement (Figure 11). Tandis que l'énergie de la longueur d'onde d'émission, attribuée à un état $^3\text{MLCT}$, est proportionnelle à la capacité du substituant à enrichir en électron le ligand $[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]$ (**28** : $\lambda_{\text{em}} = 596 \text{ nm}$, $\phi = 0,047$; **30** : $\lambda_{\text{em}} = 605 \text{ nm}$, $\phi = 0,049$).

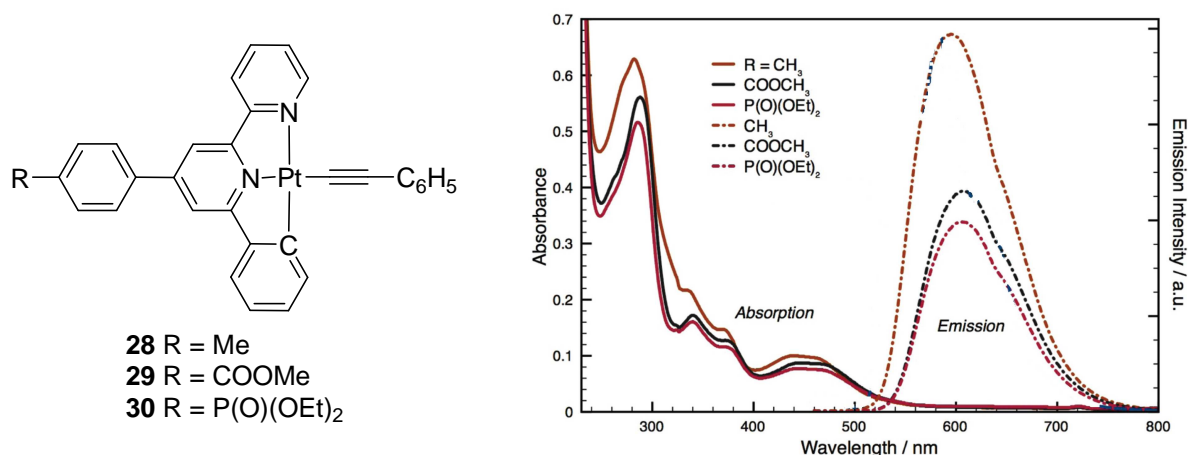


Figure 11 : Gauche : complexes **28-30** ; droite : spectres d'absorption et d'émission à température ambiante dans CH₂Cl₂ (dégazé pour la luminescence).

Le groupe de Che a publié en 2004 une série plus étendue de complexes en faisant varier les substituants en *para* de co-ligands aryléthynyles et la longueur du ponts oligoynes d'autre part.²² En absorption et en émission, on constate un déplacement vers les plus basses énergies proportionnellement à la capacité du substituant en *para* d'enrichir en électron le ligand acétylure (par effet inductif ou par effet mésomère) (Tableau 2). L'énergie des longueurs d'onde d'émission diminue dans le sens **36** (NO₂) > **34** > **31-35** > **32** > **33** (OMe). On peut noter que le complexe **33** est très peu émissif. Ceci s'explique par la présence d'un groupe électrodonneur et de doublets non liants qui piègent l'état excité de transfert de charge métal-ligand.

Complexes	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	τ (μs)	ϕ
$[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ (31)	455	582	0,4	0,04
$[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{Me}$ (32)	460	600	0,2	0,02
$[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{OMe}$ (33)	465	630	$\leq 0,1$	$\leq 10^{-3}$
$[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{Cl}$ (34)	455	578	0,5	0,08
$[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{F}$ (35)	453	585	0,3	0,03
$[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{NO}_2$ (36)	415	560	0,9	0,08

Tableau 2 : Caractéristiques d'absorption et d'émission des complexes 31-36 réalisées dans le CH_2Cl_2 dégazé (luminescence) et à 298 K.

L'augmentation de la longueur du fragment oligoynes provoque un déplacement vers le bleu du spectre d'absorption et du spectre d'émission (Figure 12). Ce déplacement vers le bleu est proportionnel à l'augmentation de la conjugaison.

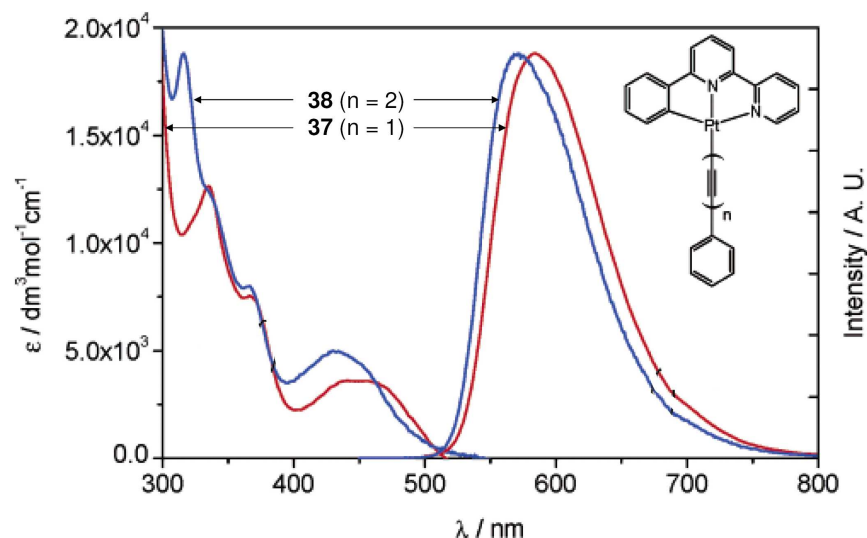


Figure 12 : Spectres d'absorption et d'émission des complexes 37 (n = 1) et 38 (n = 2) réalisés dans CH_2Cl_2 dégazé à 298K.

Les deux constats précédents montrent que l'état excité n'est pas dû uniquement à un état MLCT mais que le ligand acétylure participe à l'état excité : le transfert de charge L'LCT participe à l'état excité de plus basse énergie. Des calculs DFT ont montrés que la HOMO était centrée sur le fragment $\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}\sim$ avec participation des électrons π de l'alcyne et que la LUMO était quasi exclusivement localisée sur le ligand phénylbipyridine.⁴⁴

Ziessel *et al.* ont publié récemment une série de complexes où ils étudient l'influence de la position du groupement gallate d'une série de complexe (Schéma 9) sur le ligand phénylbipyridine et éthylnylphényle.⁴⁵ Ils ont montré que le co-ligand éthylnylgallate de **40** conduit à des complexes non émissifs et que la bande d'absorption de plus basse énergie à un caractère MLCT/ILCT. Lorsque le gallate est en position *para* par rapport au platine sur la pyridine centrale du ligand [C[^]N[^]N] (**38** et **39**) l'émission du complexe à un caractère ³ILCT.

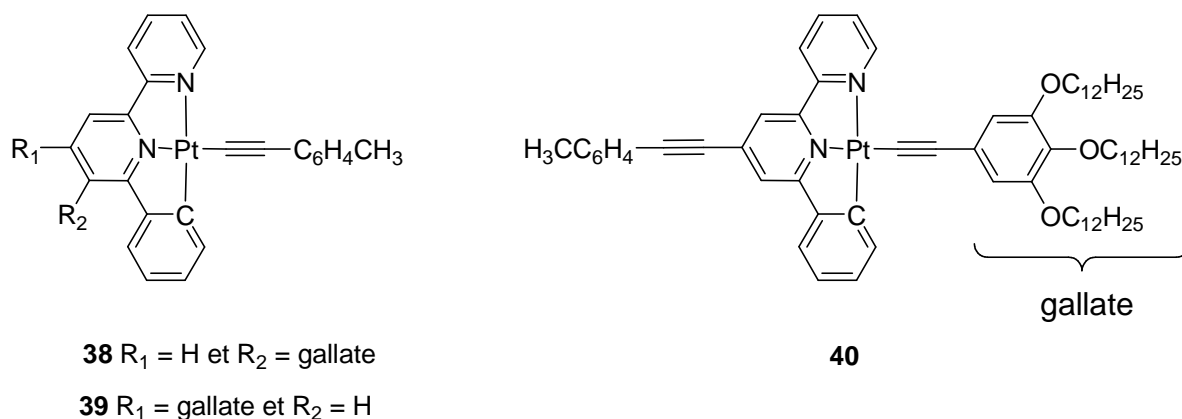


Schéma 9 : Complexes 38-40.

3. Interactions Pt--M et Pt--Pt selon l'axe d_{z^2} .

Il a été montré la possibilité de liaisons datives $\text{Pt} \rightarrow \text{M}$ ($\text{M} = \text{Ag}^+$ ou Cd^{2+}), ce qui est directement lié au fait que les complexes de platine (II) sont essentiellement plats puisqu'ils sont de géométrie plan carré (d^8) et que l'orbitale d_{z^2} est peuplée. Par exemple, l'interaction avec l'argent donne une structure cristalline hélicoïdale ($\text{Pt} \cdots \text{Ag}^1 = 2,6781 \text{ \AA}$ et $\text{Pt} \cdots \text{Ag}^2 = 2,7959 \text{ \AA}$) avec le complexe de platine cyclométallé $\text{cis}[\text{Pt}(\text{phpy})_2]$, **41** (Schéma 10).⁴⁶ Le second cas montre une liaison dative entre le platine du complexe **41** et le cadmium (II) ($\text{Pt} \cdots \text{Cd}^{2+} = 2,6389 \text{ \AA}$) coordonné par un cyclène.⁴⁷

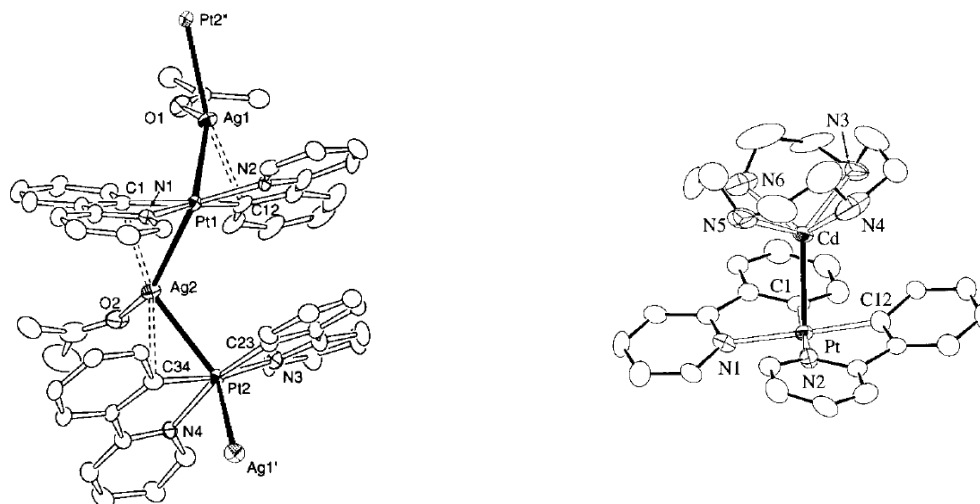


Schéma 10 : Gauche dessin ORTEP du complexe **41** en présence de Ag^+ ; Droite : dessin ORTEP du complexe **41** en présence Cd^{2+} .

Les interactions Pt--Pt sont aussi possibles. Par exemple, Yam *et al.* ont décrit des complexes de platine à ligand terpyridine et acétylure ayant des interactions Pt--Pt à l'état fondamental. Nous pouvons citer le cas des complexes **42** et **43** (Figure 13 gauche) qui ont des comportements différents bien que leur seule différence réside en la présence de groupements *t*-butyles sur les pyridines de **43**.⁴⁸ Le complexe **42** cristallise sous deux formes différentes. Une forme de couleur rouge, où la distance entre les atomes de platine est alternativement de $3,394 \text{ \AA}$ et $3,648 \text{ \AA}$ et une forme de couleur verte, où la distance Pt--Pt est régulière et de $3,388 \text{ \AA}$. Les deux formes cristallines, dans lesquelles existent des interactions Pt--Pt, sont solubles dans l'acétonitrile et ont, en solution, les mêmes spectres d'absorption (bandes d'absorption intenses à 313 nm , 329 nm et 340 nm attribuées aux transitions ^1IL et une bande d'absorption de basse énergie 416 nm attribuée au transfert de charge $^1\text{MLCT}$) et d'émission (complexe non émissif). De plus, le complexe **42** ne montre pas de tendance à former des agrégats même à haute concentration dans l'acétonitrile ($2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$).

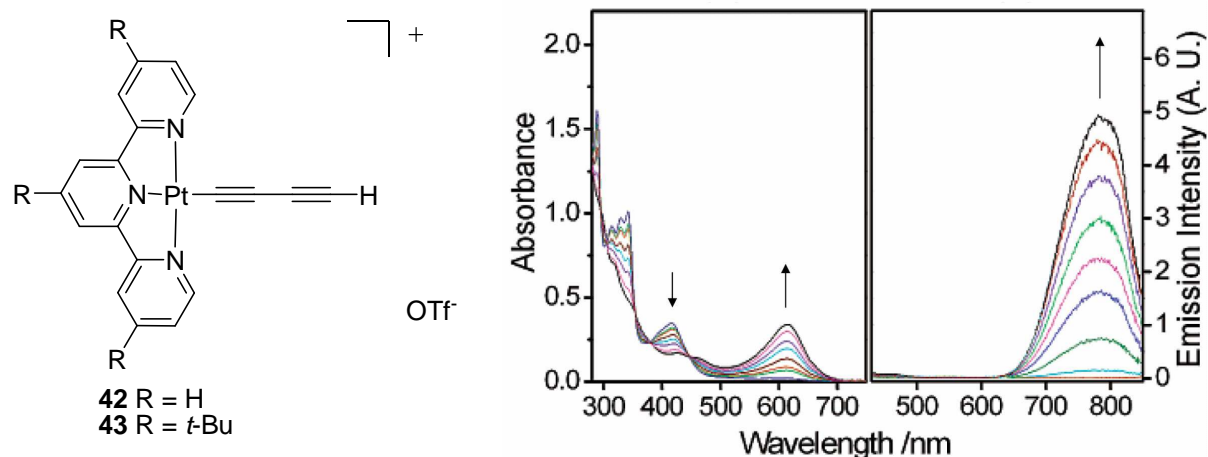


Figure 13 : Gauche : complexes **42** et **43** ; droite : spectre d'absorption et d'émission du complexe **42** dans l'acétonitrile (298 K) avec une addition de Et₂O.

L'addition d'éther diéthylique à une solution de **42** (dans CH₃CN) provoque un changement de couleur du jaune au bleu. En effet, l'étude UV-visible montre l'apparition d'une bande d'absorption de basse énergie (615 nm, MMLCT) et une diminution de la bande d'absorption attribuée à la MLCT (416 nm) (Figure 13 droite). Ces changements s'accompagnent de l'apparition d'une bande d'émission de basse énergie (785 nm), croissant avec l'augmentation de la concentration en éther diéthylique. La baisse de la solubilité par l'addition du second solvant (Et₂O) provoque la formation d'agrégats, c'est-à-dire d'interactions intermoléculaires de type Pt--Pt et π -- π entre les molécules de **42**.

Le complexe **43** ne montre pas ce comportement en présence d'éther diéthylique. Ceci s'explique par la présence des groupements *t*-butyles qui génère une gêne stérique, empêchant la formation d'interactions Pt--Pt (dans le cristal Pt--Pt > 4,9 Å).

L'émission observée dans le cas du complexe **42** s'explique par le fait que les complexes de platine (II) ont comme caractéristique d'être à plan carré et d'avoir l'orbitale d_{z²} peuplée. Ceci permet des interactions proches à l'état fondamental (dimérisation) ou à l'état excité. A l'état excité, on parle d'excimère si une molécule à l'état excité est en interaction avec une autre molécule à l'état fondamental et d'exciplexe si l'interaction de la molécule à l'état excité se fait avec une base de Lewis (e.g. CH₃CN|). A l'état fondamental, l'interaction entre deux complexes peut impliquer une interaction Pt--Pt selon l'axe de l'orbitale d_{z²} qui est perpendiculaire au plan de la molécule (Figure 14). Une distance des centres métalliques d'environ 3-3,5 Å est propice à l'interaction de deux orbitales d_{z²} de deux complexes. L'interaction va conduire à un nouveau diagramme des orbitales moléculaires ; les orbitales d_{z²} devenant d σ (liante) et d σ^* (antiliante) (Figure 14).¹⁰

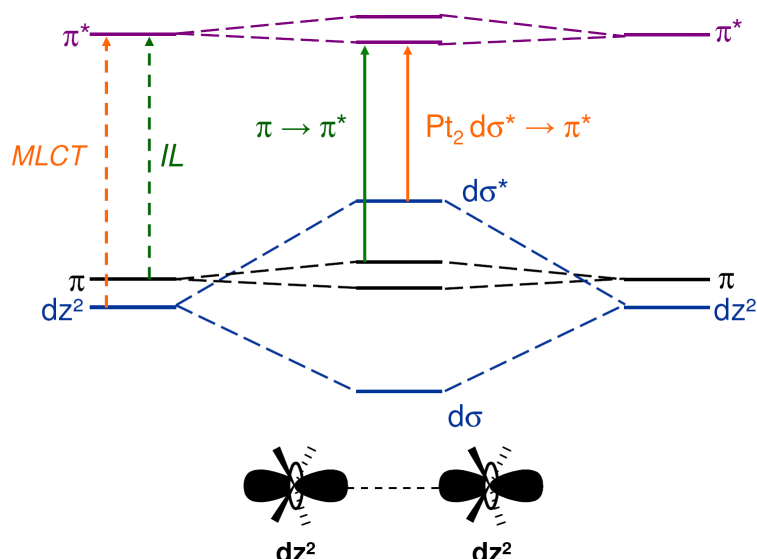
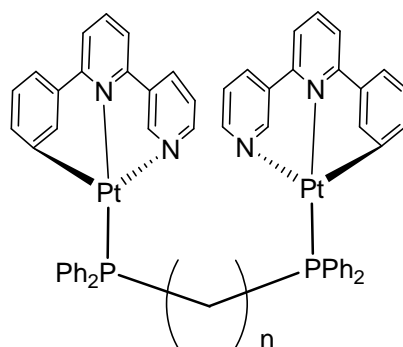


Figure 14 : Diagramme simplifié des orbitales moléculaires frontières consécutif d'une interaction entre deux d_{z^2} .

D'un point de vue photophysique, une des conséquences de ces interactions est que la nouvelle orbitale moléculaire d'orbitale de plus haut énergie $d\sigma^*$ (HOMO) est de plus haute énergie que l'orbitale d_{z^2} du complexe initial. Dans le même temps, la nouvelle orbitale vacante de plus basse énergie (LUMO) subit aussi une baisse de son niveau énergétique (π^*). Ainsi, de nouvelles transitions de plus basse énergie, par rapport aux complexes isolés, sont possibles : des transitions intraligand (1IL , $\pi \rightarrow \pi^*$) et un transfert de charge métal-métal-ligand (1MMLCT , $d\sigma^* \rightarrow \pi^*$) (Figure 14).^{12,49} De plus, ces nouvelles transitions peuvent amener à des états excités émissifs de type 3MMLCT dont les longueurs d'onde d'émission sont situées dans le proche infrarouge.

Il est à remarquer que dans le cas des excimères et des exciplexes, les interactions avec une molécule à l'état fondamental ou une base de Lewis ne se font qu'après excitation de la molécule. Par conséquent, les spectres d'absorption ne sont pas perturbés contrairement au cas où il y a formation d'agrégats.

Autre exemple d'interactions, Che *et al.* ont publié en 1999 une série de complexes binucléaires de platine cyclométallé à ligand phénylbipyridine et à ligand diphosphine pontante (Schéma 11), dans le but de favoriser les interactions entre les deux atomes de platine.²¹ La diminution de la longueur de la phosphine pontante favorise les interactions Pt--Pt. En absorption, le complexe **44** montre une bande d'absorption de basse énergie (420 nm, CH_3CN , 298 K) attribuée au transfert de charge 1MMLCT et en spectrométrie de luminescence une émission de basse énergie (652 nm, CH_3CN , 298 K). Les complexes binucléaires **45** et **46**, pour lesquels la longueur de chaîne est défavorable aux interactions Pt--Pt, se comportent comme des complexes mononucléaires.



44 $n = 1$; **45** $n = 3$; **46** $n = 5$

Schéma 11 : complexes 44-46.

Dans le premier exemple, nous avons vu que les interactions à l'état fondamental n'ont pas lieu en présence des groupements encombrants tels que des *t*-butyles (c.f. complexe **43**). Il a tout de même été observé par diffraction des rayons X des interactions Pt--Pt en contrôlant la conformation au niveau d'un calixarène. En substituant un calix[4]arène par deux complexes d'acétylures de platine à ligand tri-*tert*-butylterpyridine **47** (Figure 15) de façon à ce qu'ils soient face-à-face, le groupe de Yam a montré par diffraction des rayons X qu'ils existent des interactions à l'état solide (Pt--Pt = 3,272 Å).⁵⁰ Toutefois, ces interactions ne subsistent pas en solution à température ambiante, ni à 77 K dans un verre organique.

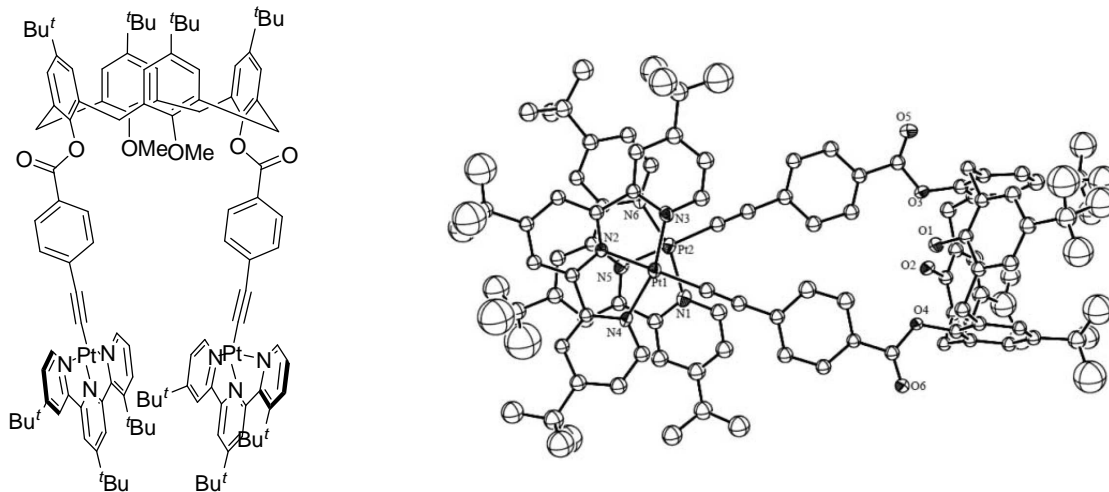


Figure 15 : Gauche : complexe de platine binucléaire à ligand tri(*t*-butyl)terpyridine et ligand bis(*p*-éthynylphénylacétyl)calix-4-ène **47 ; Droite : ORTEP du complexe **47**.**

Dans une autre série, les interactions peuvent être contrôlées thermiquement comme l'ont démontré Yam *et al.* dans une étude où l'influence de la longueur de la chaîne polyéther était explorée.⁵¹ Le composé **48**, dissout dans l'acétonitrile, présente des propriétés photophysiques différentes de -40°C à 80°C (Figure 16). A basse température, la présence d'une bande d'absorption de basse énergie entre 500 nm et 600 nm et d'une émission dans le proche infrarouge à 820 nm démontre la formation d'interactions intramoléculaires. L'augmentation de la température fait disparaître ces deux caractéristiques.

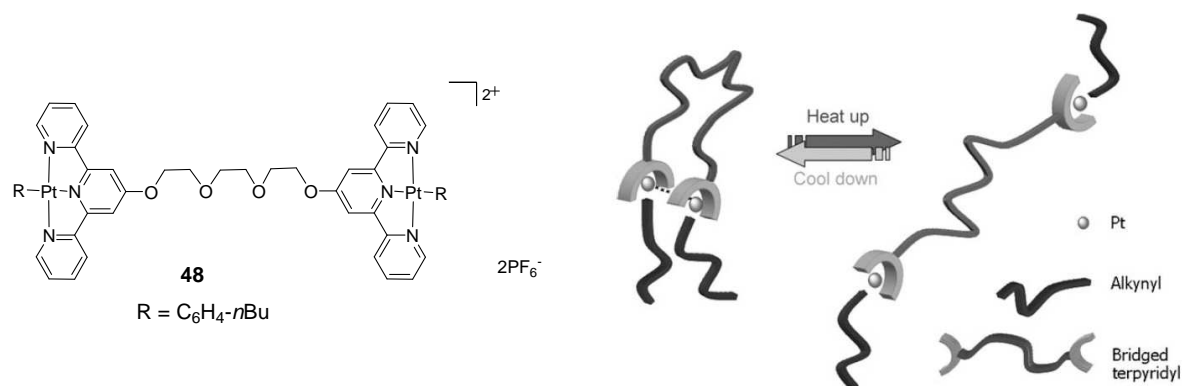


Figure 16 : Gauche : complexe 48 ; droite : contrôle des interactions intramoléculaires du complexe de platine (II) 48 en fonction de la température en solution dans l'acétonitrile.

Ziessel et McMillin ont décrit le complexe **49** de platine à ligand terpyridine et un co-ligand éthyne ayant des gallates (Figure 17 gauche).⁵² La présence des chaînes grasses permet de le solubiliser dans des solvants apolaires, tels que le dodécane. Dans ce solvant, le spectre d'émission présente une bande dans le proche infrarouge (850 nm, ³MMLCT). Par addition d'un solvant polaire (MeOH) celle-ci diminue progressivement en faveur d'une émission centrée à 635 nm typique de l'état ³MLCT (Figure 17 droite). De plus, à forte concentration (7,5 M) le complexe **49** permet la formation d'un organogel dans le dodécane.

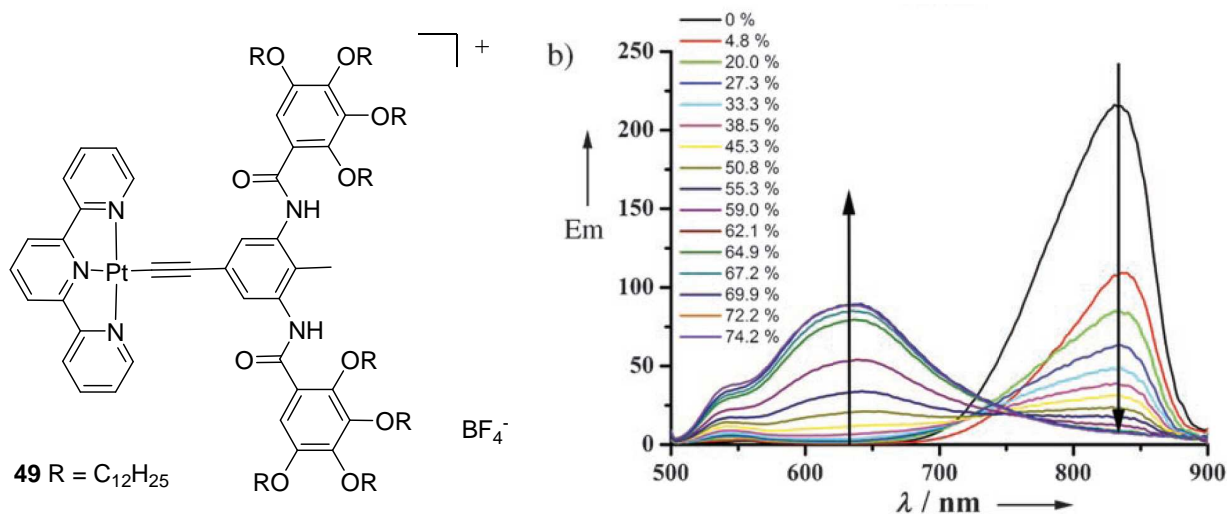


Figure 17 : Gauche : complexe 49 ; droite : spectre d'émission de 49 dans le dodécane (2.10^{-4} M, $\lambda_{exc} = 482$ nm) avec ajout de méthanol de 0 à 74,2 % (V/V).

4. Application des complexes d'acétylure de platine à la détection de cations.

Les acétylures de platine à ligands terpyridine ou cyclométallé ont des propriétés photophysiques sensibles à l'environnement chimique et aux substituants des ligands. C'est pourquoi, plusieurs études ont concerné leur utilisation en tant que sondes moléculaires. Elles sont construites sur le principe de l'association récepteur-pont-chromophore, où le platine à ligand polypyridine tient lieu de chromophore (unité lumineuse devant signaler la présence du substrat au niveau du récepteur).⁵³

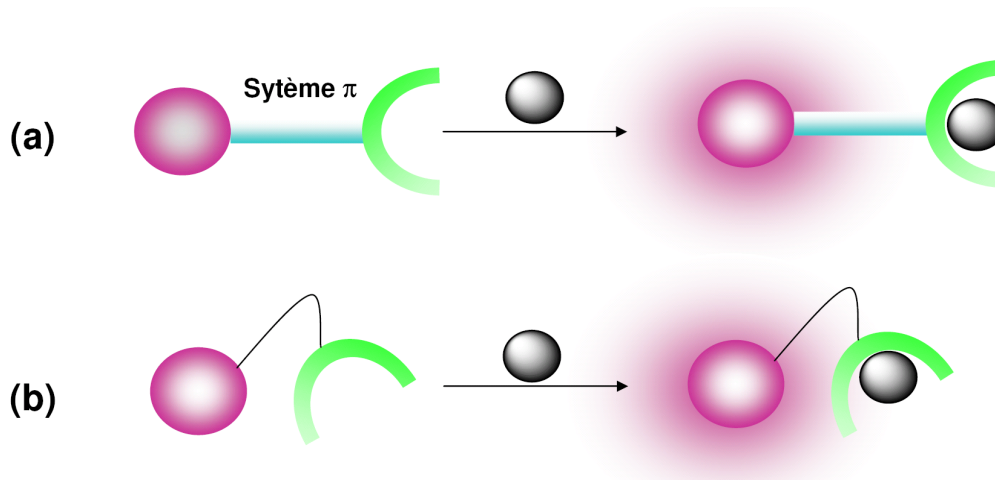


Figure 18 : Illustration des deux modèles principaux de sonde moléculaire ; (a) le récepteur est lié via un pont insaturé (système π -conjugué) ; (b) la sonde et le récepteur sont liés par un pont saturé (pas de système π -conjugué).

Le pont peut être insaturé (a) ou saturé (b), dans ce cas le récepteur est « isolé » du chromophore et dans le premier cas, les deux unités sont couplées électroniquement. Parmi les complexes de platine utilisés en tant que sonde moléculaire sensible au pH^{39,54-56}, le complexe **50**⁵⁷ permet d'illustrer le cas où il n'y a pas de pont π -conjugué entre le récepteur et le chromophore. Ce complexe **50** à ligand phénylbipyridine et phosphine (Figure 19) a sur ce dernier ligand une fonction amine. Le groupement amino est apte à inhiber la luminescence du complexe à l'état excité par transfert d'électron photoinduit (PET). En milieu aqueux, l'acidification du milieu provoque une exaltation de la luminescence ($\lambda_{em} = 534$ nm). En effet, la protonation de l'amine bloque le transfert d'électron à l'état excité.

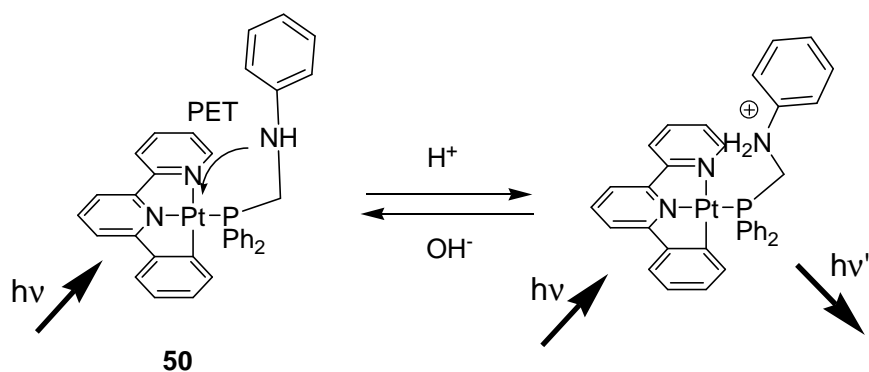


Figure 19 : Transfert d'électron photoinduit (PET) contrôlé par le pH.

Les complexes de platine ont été aussi utilisés pour la détection par vapoluminescence⁵⁷⁻⁶⁰ (dioxygène ou solvant). Toutefois, les complexes de platine (II) pour la détection de cations ont focalisé notre attention. Ces complexes de platine sont construits sur le principe où un pont insaturé ($\sim\text{C}\equiv\text{C}\sim$) connecte le récepteur et le chromophore.

De nombreux exemples reposent sur la gestion du transfert d'électron photoinduit qui piège l'état excité et rend le complexe de platine non luminescent. Ce phénomène est observé quand il y a sur le chemin π -conjugué du ligand acétylure un groupement apte à donner des électrons (amino, alkoxy). Nous avons vu dans un exemple précédent qu'il était possible « d'allumer » le complexe en rendant inerte le doublet non liant par protonation. Divers complexes appliquant ce principe à la détection de cation vont être présentés.

Che *et al.* ont décrit un complexe de platine à ligand bis(4-éthynylbenzo-15-crown-5) **51** (Figure 20) dont ils étudient la capacité à coordonner les cations magnésium (II), sodium (I), potassium (II) et cadmium (II), dans l'acétonitrile à température ambiante.⁶¹

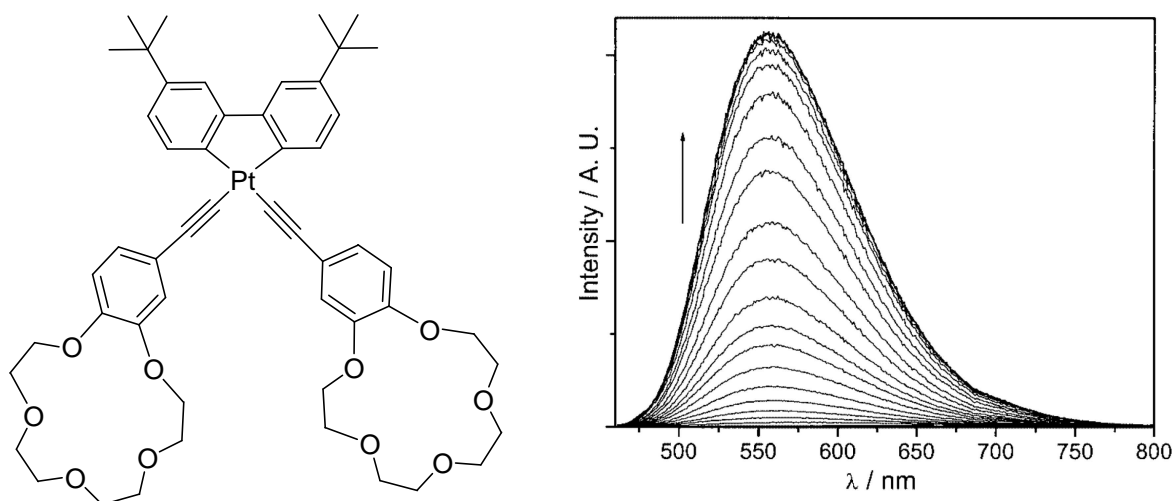


Figure 20 : Gauche : complexe 51 ; droite : émission du complexe 51 (1.10^{-5} M) en présence d'une concentration croissante de Mg^{2+} .

Le complexe, en l'absence de cation, présente une bande d'absorption de basse énergie attribuée au transfert de charge de métal vers le ligand bipyridine (MLCT) mais aucune émission n'est observée. L'étude par spectrométrie d'absorption avec les différents cations montre que seul le magnésium provoque des changements sur le spectre du complexe. La coordination provoque un déplacement vers le bleu de la bande d'absorption de plus basse énergie (MLCT) de 394 nm à 383 nm. La spectrométrie d'émission confirme la sélectivité du complexe, puisque seule l'addition de magnésium (II) provoque l'apparition et l'augmentation d'une bande d'émission centrée sur 553 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 405$ nm) (Figure 20).⁶¹

Yam *et al.* ont décrit deux autres complexes de platine à ligand terpyridine pour la détection de cations alcalino-terreux et utilisant deux types de récepteurs au niveau du ligand acétylénique.^{62,63} Le premier utilise le même récepteur que celui utilisé par Che *et al.* (**51**, Figure 21) dans le cas précédent et le second est de type éthynyl-N-phénylaza-15-crown-5. Le complexe **53** présente un comportement analogue au complexe **52** décrit par Che *et al.*. Le complexe **53** (Figure 21) montre en spectrométrie d'absorption une bande de basse énergie centrée sur 555 nm et attribuée au transfert de charge interligand L'LCT (CH_3CN , 298 K). Ce complexe ne montre aucune émission dans l'acétonitrile à température ambiante, du fait de la présence de l'hétéroatome qui piège l'état excité. L'addition de divers cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Li^+ et Na^+) provoque un déplacement vers le bleu de la bande d'absorption $^1\text{L}'\text{LCT}$, induisant un changement de couleur de la solution. Par contre, aucune augmentation de la luminescence (ϕ) n'est observée, contrairement au complexe **52** dont la luminescence croît en présence de magnésium (II) et calcium (II).

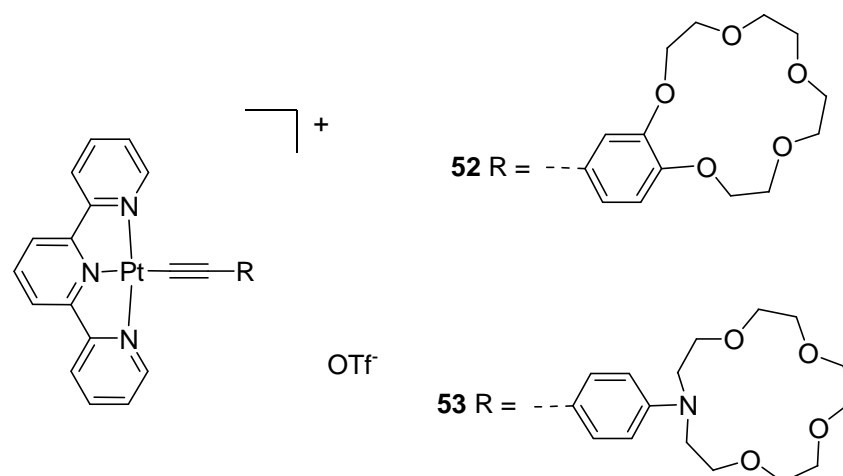


Figure 21 : Complexes 52 et 53.

Les mêmes auteurs ont décrit un complexe binucléaire de platine à ligand alkynylcalix[4]crown-5 (**54**, Figure 22).⁶⁴ En plus de la présence des *t*-butyles, la forme évasée de alkynylcalix[4]crown-5 permet d'éviter toute interaction Pt--Pt ou π -- π . Une étude de coordination, par spectrométrie d'absorption et de luminescence dans l'acétonitrile à température ambiante, a été effectuée de différents cations (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+}). L'addition de potassium (I) provoque de très fortes perturbations sur le spectre d'absorption (déplacement vers le bleu de L'LCT) et sur le spectre d'émission avec l'augmentation de l'émission du complexe ($\lambda_{\text{em}} = 685 \text{ nm}$). Ce dernier phénomène est propre au potassium (I) qui est le seul cation à bloquer le transfert d'électron à l'état excité émanant des atomes d'oxygène pour le complexe **54**.

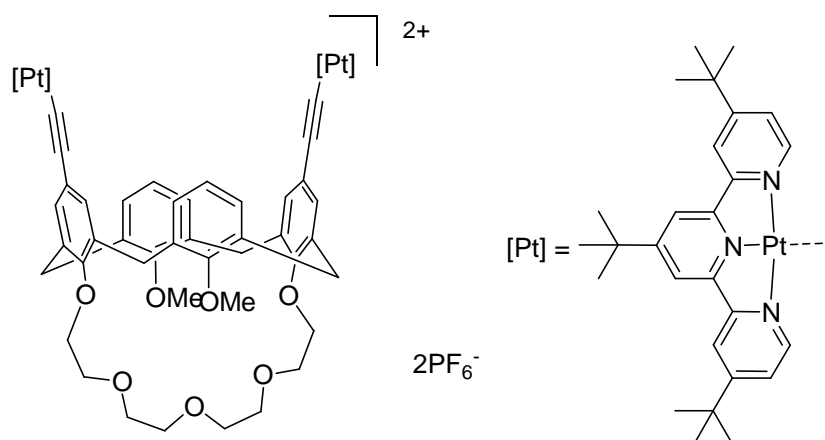


Figure 22 : complexe **54**.

Il a été montré que le complexe **55** à ligand phénylbipyridine et 4-éthynyl-phénylaza-15-crown-5 est capable discriminer par luminescence le magnésium dans la même série de cation précédemment étudiée (Figure 23).⁵⁵ Ce dernier provoque l'augmentation de la luminescence de complexe **55**.

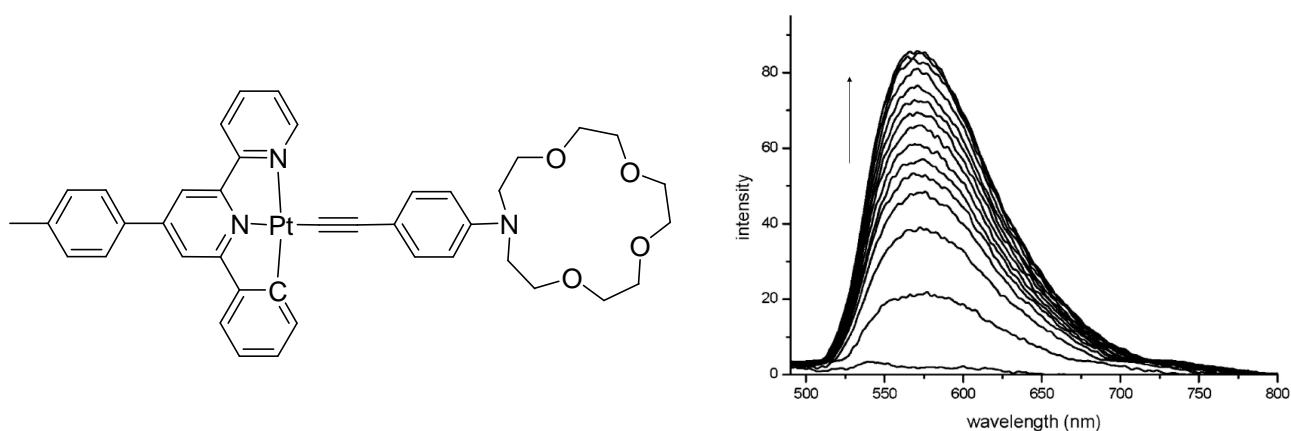


Figure 23 : Gauche : complexe **55** ; droite : spectre d'émission du complexe **55** avec une concentration croissante en $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (CH_3CN , 298 K, $\lambda_{\text{exc}} = 465 \text{ nm}$).

5. Conclusion.

Nous avons vu que les ligands polypyridine et acétylénique jouaient un grand rôle à la fois sur la nature des états excités et sur les propriétés de luminescence des complexes de platine. En effet, l'introduction des ligands à champ fort permet d'atteindre des états excités émissifs en solution et à température ambiante. De plus, la nature du substituant acétylénique (aryle, alkyle) influence fortement les caractéristiques d'émission des complexes de platine (II). En séries terpyridine et phénylbipyridine nous avons vu que le co-ligand acétylénique participe à l'état excité de plus basse énergie (MLCT/L'LCT). L'utilisation des complexes de platine (II) en tant que sonde moléculaire démontre que les états excités sont sensibles à l'environnement chimique. En ce qui concerne la coordination de cation, seules des études sur la reconnaissance des cations alcalino-terreux ont été décrites jusqu'à présent. Nous nous proposons d'étudier des complexes de platine (II) à ligand phénylbipyridine et arylacétylure pour la reconnaissance de cations de métaux de transition en intégrant le récepteur sur le ligand acétylénique.

**PARTIE B : Systèmes luminescents pour la détection du
plomb (II).**

1. Introduction.

Du fait de sa très grande toxicité, la détection du plomb (II) dans l'environnement est un enjeu majeur. En effet, le plomb (II) crée des dommages irréversibles sur les reins, le système reproductif et sur le système nerveux. Il est donc d'un intérêt majeur de développer des systèmes dont les limites de détection sont basses, ce qui est possible avec les systèmes optiques et luminescents en particulier. Dans cette partie, nous nous intéresserons aux molécules organiques fluorescentes aptes à coordonner le plomb (II). Au travers de ces exemples, nous verrons les différentes approches qui ont été présentées pour la conception des sondes organiques. Puis, nous nous intéresserons aux sondes organométalliques existantes pour la détection du plomb (II).

2. Sondes organiques fluorescentes.

Il existe principalement trois approches dans la conception d'une sonde organique (Figure 24). Le concept le plus répandu est l'association d'un récepteur lié à un chromophore par des liaisons covalentes (a), chromophore qui « signalera » la présence du substrat. La deuxième approche est l'association de trois unités au sein de la sonde, un récepteur, un fluorophore et un inhibiteur (b). Cette dernière unité annihile la luminescence du fluorophore par transfert d'énergie alors qu'un changement de conformation, induit par la coordination du substrat au niveau du récepteur, va permettre à la luminescence de s'exprimer. Le dernier concept est le déplacement, par le substrat, d'une unité coordonnée à la sonde (c).⁶⁵

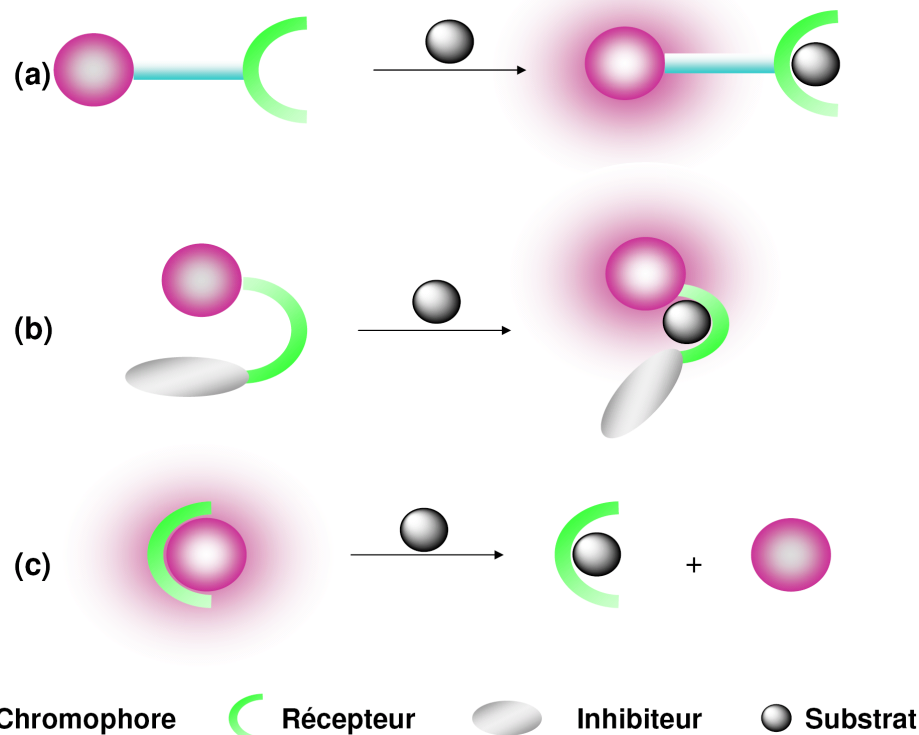


Figure 24 : (a) association récepteur-chromophore ; (b) association inhibiteur-chromophore ; (c) déplacement du chromophore.

Ces différents concepts mettent en jeu des équilibres caractérisés par une constante d'association (K_s) entre le récepteur (R) et le substrat (S) (Équation 1).



Équation 1 : Equilibre sonde substrat.

2.1. Association [récepteur + chromophore] par liaison covalente.

Les approches précédentes ont été adaptées par différents auteurs pour la détection du plomb par fluorescence.⁶⁶⁻⁷³

Un composé organique constitué d'une structure coumarine substituée par un aza-15-crown-5 **56** (Schéma 12) a été décrit comme sonde moléculaire fluorescente pour la détection du plomb (II).⁶⁷ Le composé n'est pas émissif en l'absence de cation (CH_3CN , 298 K) du fait de la présence de l'atome d'azote de l'azacrown qui piège l'état excité par PET. Lors de l'addition de plomb (II), une émission émanant du produit **56** est observée. Ceci s'explique par deux phénomènes. Tout d'abord, le plomb (II) est coordonné au niveau de l'azacrown ce qui annihile le transfert d'électron (PET). De plus, la coordination du plomb ferait intervenir les oxygènes des carbonyles d'une seconde molécule, ce qui a pour effet d'améliorer le système donneur-accepteur émanant du groupement diéthylamino vers les carbonyles.

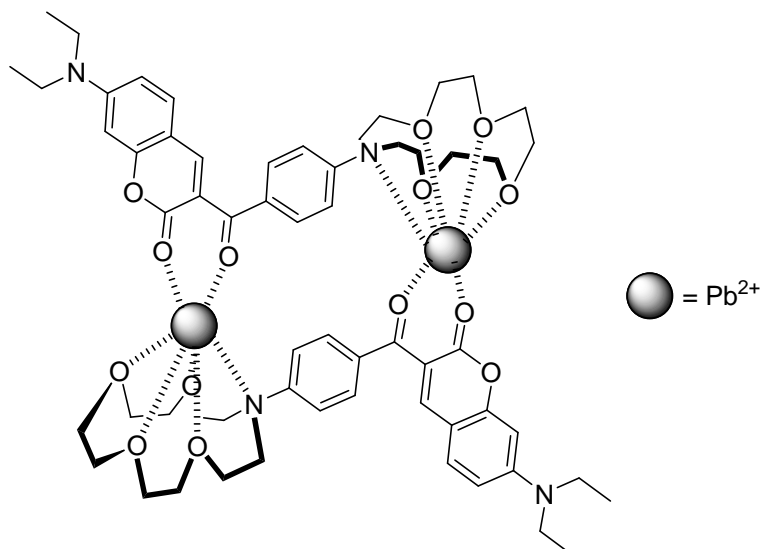
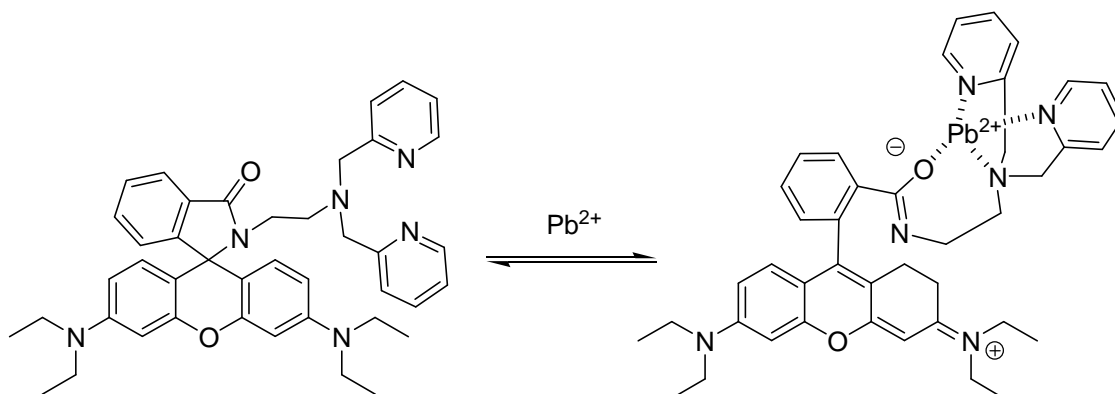


Schéma 12 : Complexation du plomb (II) par le composé 56.

Le rendement de la luminescence peut être augmenté par la formation d'un système π -conjugué étendu au sein de la molécule, provoqué par la coordination du substrat. Un dérivé de la rhodamine B substitué par un groupement diaminoéthyl-di(méthylpyridine) (**57**, Schéma 13) a été décrit pour la coordination du plomb (II).⁷² L'addition de différents cations (Ag^+ , Cs^+ , K^+ , Li^+ , Na^+ , Rb^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+}) ne modifie pas la luminescence à l'exception de la coordination du plomb (II) qui provoque une exaltation de la fluorescence (ϕ (**57**) ≈ 0 et ϕ (**57**+ Pb^{2+}) = 0,52 ; CH_3CN , 298 K). Les auteurs l'expliquent par le fait que le plomb (II) est coordonné au niveau des pyridines avec la participation de l'oxygène du carbonyle qui, avec la présence de groupement diéthylamino, va conduire à l'ouverture du spiro (rupture de la liaison $\text{C}_{\text{spiro}}\text{-N}$, Schéma 13). La forme ouverte de la rhodamine, avec ses deux charges séparées, est fluorescente.

Schéma 13 : Dérivé de la rhodamine B (**57**) en présence de plomb (II).

2.2. Interactions chromophore/inhibiteur : FRET.

Dans ce modèle, le composé n'est pas émissif du fait de la présence d'un transfert d'énergie entre un chromophore (donneur) et un inhibiteur (accepteur) qui va absorber l'énergie émise par le chromophore. Ce phénomène est appelé FRET (effet Förster ou fluorescent resonant energy transfer). Plusieurs conditions sont nécessaires à ce principe (Figure 25) : ¹

- le donneur doit avoir un spectre d'émission qui chevauche le spectre d'absorption de l'accepteur
- la distance donneur-accepteur ne doit pas être trop grande ($< 100 \text{ \AA}$)
- l'orientation des dipôles électroniques doit être favorable

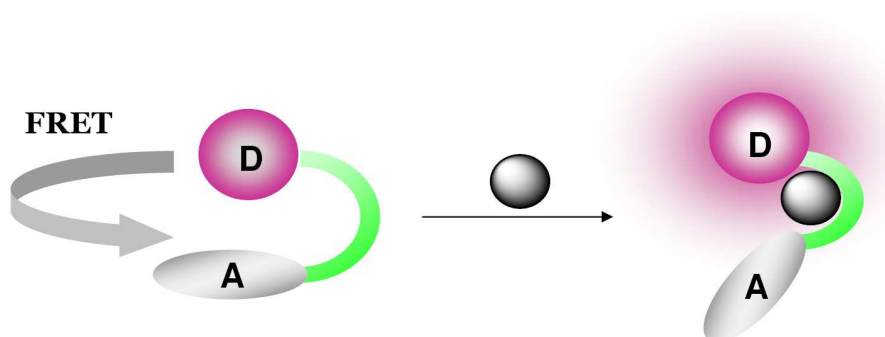


Figure 25 : Illustration du FRET, importance de la distance donneur-accepteur ;
D = donneur et A = accepteur.

La coordination du substrat (Pb^{2+}) au niveau du récepteur va provoquer des changements dans la conformation de la molécule⁷⁴⁻⁷⁶ et, dans certains cas, sera accompagnée par une réaction chimique^{77,78}.

Le groupe de Lu a décrit en 2003 l'association d'un brin d'ARN, substitué à l'une de ses extrémités par un fluorophore (TAMRA = 5-carboxytétraméthylrhodamine, Figure 26 (B)), et d'un brin d'ADN modifié présentant une poche et substitué par un inhibiteur (Dabcyl = acide 4-((4-(diméthylamino)phényl)azo)benzoïque, Figure 26 (B)).⁷⁶ Le site de coordination est constitué par la poche du brin d'ADN et l'association ADN/ARN, par complémentarité des bases nucléiques, permet de placer le chromophore et l'inhibiteur dans les conditions nécessitées pour l'existence du FRET. Lors de la coordination du plomb (II) dans la poche, le brin d'ARN est rompu et les deux brins d'ARN et d'ADN sont déformés. Par conséquent le fluorophore et le quencher ne sont plus face-à-face et le FRET n'est plus alors possible (Figure 26 (A)). Les auteurs décrivent une augmentation de 400 % de la fluorescence provenant des groupements TAMRA.

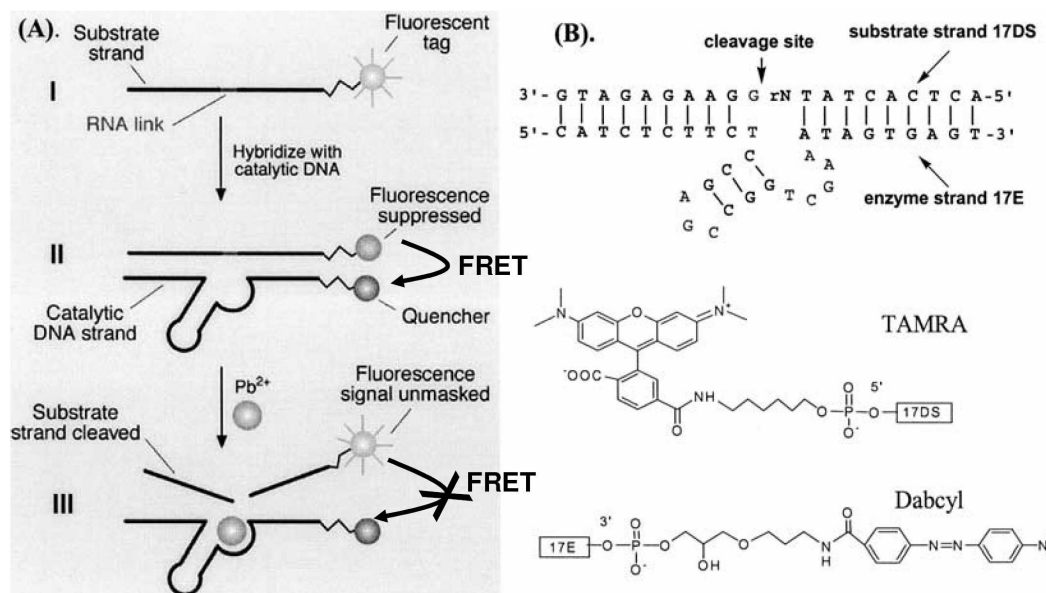


Figure 26 : (A) concept et design du récepteur ; (B) séquence et structure proposé du récepteur, fluorophore et inhibiteur utilisés.⁷⁶

Un second exemple se basant sur cette approche implique un calix[4]arène **58**, substitué par quatre groupements dansyles, permet une détection ratiométrique du plomb (II) (Figure 27 gauche).^{77,78} Dans le cas de la molécule libre, le composé **58** est fluorescent ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (6/4), 298 K, $\lambda_{\text{exc}} = 335$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 565$ nm, $\phi = 0,11$). L'addition de plomb (II) provoque un déplacement vers le bleu ($\lambda_{\text{em}} = 515$ nm) et une augmentation de la luminescence ($\phi = 0,19$) (Figure 28). L'analyse des constantes d'association révèle qu'il existe deux équilibres lors de la coordination du plomb (II). Un premier où le cation est coordonné par le calixarène selon une stœchiométrie 3 : 2 (récepteur : substrat) avec une constante de $\log K_s = 33,5 \pm 1,5$ et un second équilibre équimolaire et avec une constante de $\log K_s = 10,3 \pm 0,5$ (Figure 27 droite).

La coordination du plomb (II) fait participer l'atome d'oxygène du calixarène et les atomes d'azote des sulfamides, éloignant les groupements dansyles les uns des autres (gêne stérique pour la stœchiométrie 3 : 2). De plus, le déplacement vers le bleu du spectre d'émission est provoqué par la déprotonation des sulfamides catalysée par la coordination du plomb (II).

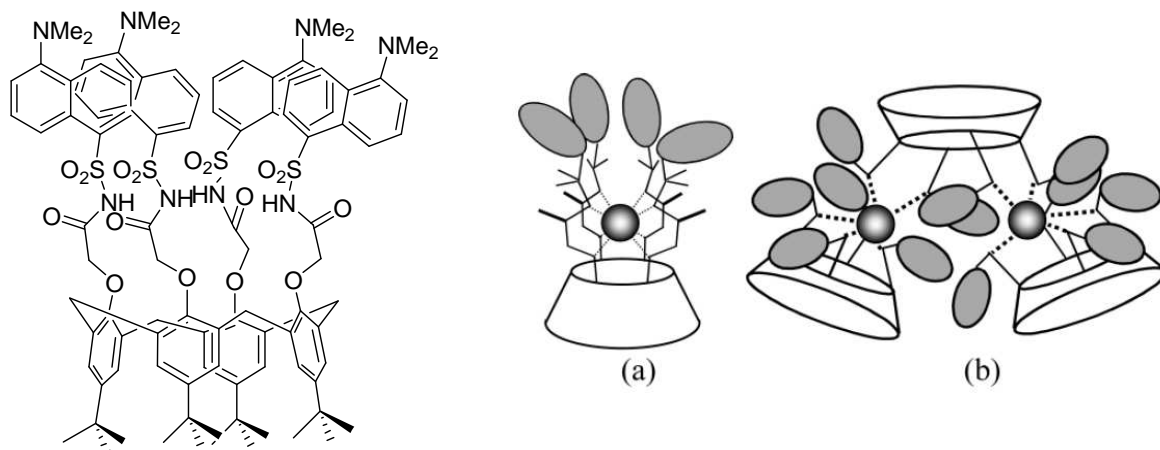


Figure 27 : Gauche : composé **58** ; droite : modèle de complexation de Pb^{2+} par **58** (a) stœchiométrie 1 : 1 et (b) stœchiométrie 3 : 2.

Le déplacement vers le bleu provoqué par la coordination du plomb (II) par le composé **58** permet le dosage ratiométrique en réalisant le rapport des intensités d'émission à 565 nm et 515 nm (Figure 28).

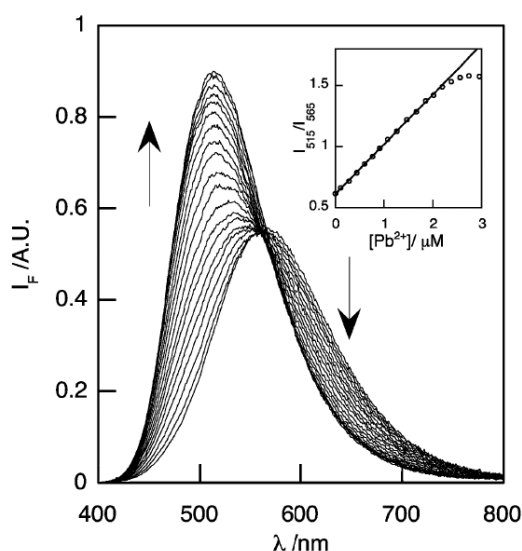


Figure 28 : Spectres d'émission de **58** avec une quantité croissante de Pb^{2+} . Encadré : ratio I_{515}/I_{565} en fonction de la concentration de Pb^{2+} .

2.3. Déplacement du chromophore.

Un premier exemple porte sur un composé dérivé d'une résorufine et d'un *p*-nitrophénol lié par un phosphate (**59**, Schéma 14).⁷⁹ Le *p*-nitrophénol annihile la fluorescence de la résorufine, rendant le composé **59** non luminescent. En milieu aqueux, le plomb (II) hydrolyse la liaison phosphate-*p*-nitrophénol, ce qui permet au fluorophore de s'exprimer.

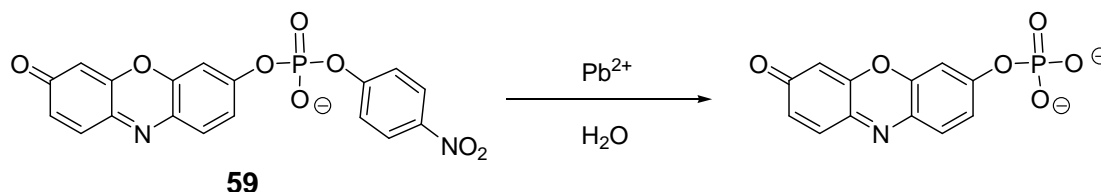


Schéma 14 : Action en milieu aqueux du plomb (II) sur le composé **59**.

Le composé **60** est constitué d'une molécule de alizarine (fluorophore) qui (à $6,5 < \text{pH} < 8,5$), qui est coordonné à l'acide phénylboronique (Schéma 15).⁸⁰ Le composé **60** est fluorescent (H_2O , $\text{pH} = 7,4$, $\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{em}} = 580 \text{ nm}$). L'addition de différents cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} et Al^{3+}) donne lieu à une diminution de la luminescence pour le plomb (II), l'aluminium (III), le cuivre (II), le zinc (II) le nickel (II) et le cobalt (II). Cette diminution de la fluorescence est expliquée par le déplacement de l'acide phénylboronique par le cation et par un effet de métaux lourds (interaction spin-orbite entre les molécules aromatiques et les métaux lourds pouvant amener à une annihilation de la luminescence⁸¹).

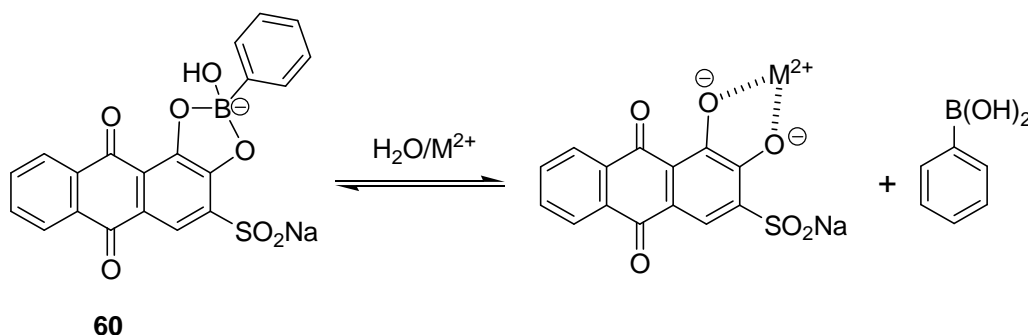


Schéma 15 : Déplacement de l'acide boronique par un cation.

Nous voyons, au travers de ces exemples, que la détection du plomb (II) a imposé la mise en place de stratégies relativement sophistiquées dans la conception de sondes moléculaires fluorescentes adaptées à ce cation. En revanche, à notre connaissance, il existe peu d'exemples de complexes organométalliques à base de métaux de transition pour la reconnaissance du plomb (II) par luminescence, à ce jour. De façon intéressante, les sondes sont élaborées sur des systèmes relativement simples que nous allons décrire maintenant.

3. Complexes organométalliques pour la détection du plomb (II).

Les dérivés du rhénium sont connus pour leurs bonnes propriétés de luminescence.^{82,83} Yam *et al.* ont décrit un complexe de rhénium (I) à ligands carbonyle, pyridine et phénanthroline.⁸⁴ Ce dernier peut être substitué par des macrocycles polyéther intégrant plusieurs atomes de soufre ou de sélénium. Par exemple, le complexe **61** comporte un ligand phénanthroline substitué par un macrocycle de type thioéther-15-crown-5. Les auteurs ont étudié les capacités du complexe **61** à coordiner divers cations de métaux (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Na^+ , Zn^{2+} , Ag^+ et Mg^{2+}) dans l'acétonitrile à température ambiante (Schéma 16). En absence de cation, le complexe **61** est non phosphorescent du fait de l'existence d'un transfert d'électron causé par la présence des hétéroatomes.

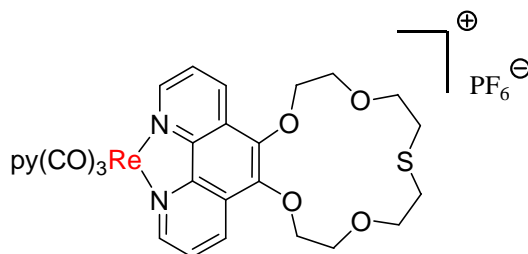


Schéma 16 : Complexe 61.

Le plomb (II) provoque de faibles changements sur le spectre d'absorption, mais la présence d'un point isosbestique ($\lambda = 397 \text{ nm}$) indique l'équilibre entre deux espèces (Figure 29 gauche). Ces changements en spectrométrie d'absorption s'accompagnent par une augmentation de l'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 397 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 555 \text{ nm}$, $\phi = 0,34$) (Figure 29 droite). L'émission est attribuée à l'état triplet MLCT ($d\pi(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{pyridine})$). Ces changements sont observés uniquement dans le cas du plomb (II) et les constantes de stabilité en absorption et en émission sont identiques ($\log K_{\text{S}_{\text{Abs}}} = 3,26 \pm 0,01$ et $\log K_{\text{S}_{\text{Em}}} = 3,27 \pm 0,01$).

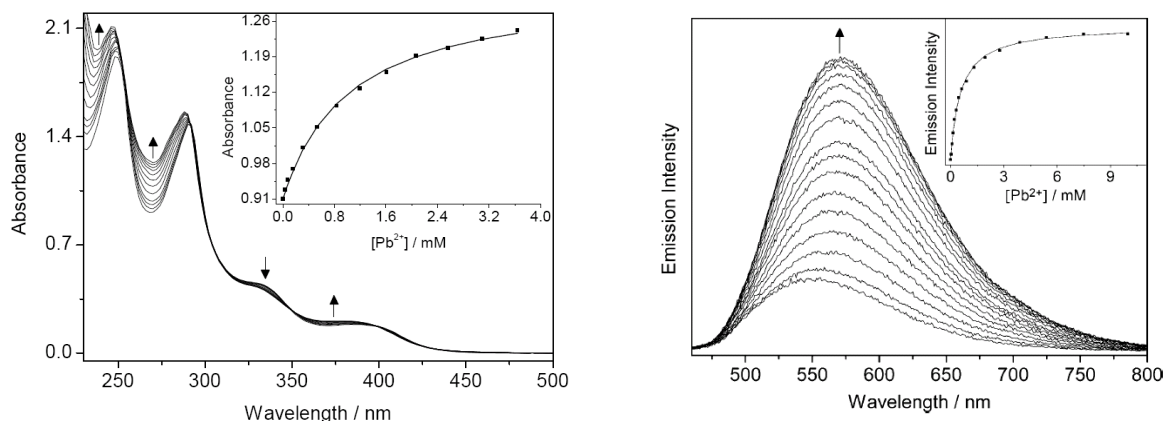


Figure 29 : Gauche : spectre d'absorption de **61** en présence d'une quantité croissante de Pb^{2+} ; Droite : spectre d'émission de **61** avec une quantité croissante de Pb^{2+} .

Chi *et al.* ont décrit la même année un complexe d'iridium à ligands bis(phénylpyrazole) et bipyridylpyrazole.⁸⁵ Les auteurs ont étudié la coordination du plomb (II) avec le complexe **62** (Figure 30 gauche) par spectrométrie d'absorption et d'émission dans l'acétonitrile à température ambiante. En l'absence de cation, le complexe **62** présente un spectre de phosphorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 485 \text{ nm}$, $\tau = 70 \text{ ns}$, $\phi = 0,04$). L'addition du plomb (II) provoque de faibles changements sur le spectre d'absorption mais la luminescence est diminuée de manière drastique (Figure 30 droite). L'émission serait piégée parce que la complexation du plomb (II) affecterait la géométrie du complexe, ce qui, selon les auteurs, provoquerait un basculement du couplage intersystème vers un autre niveau de plus basse énergie dont la désactivation serait non radiative.

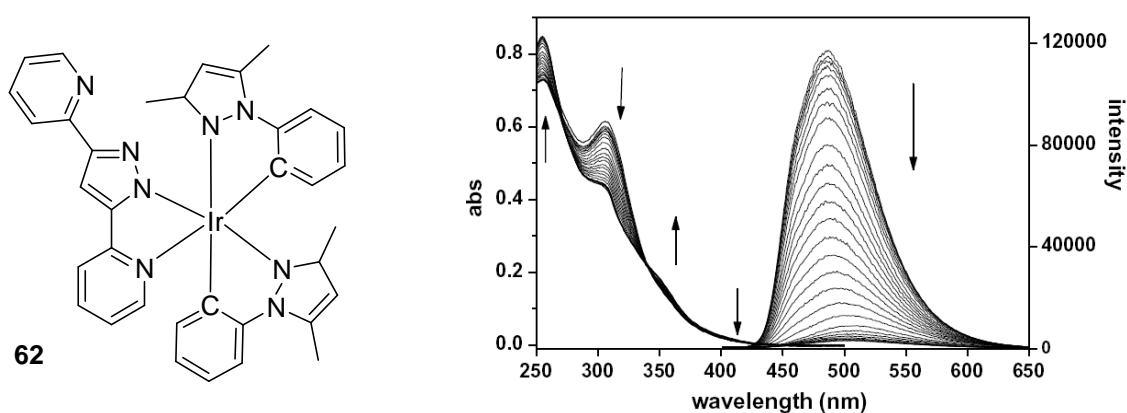


Figure 30 : Gauche : complexe **62** ; Droite : spectre d'absorption et de luminescence du complexe **62** en présence de plomb (II).

Les auteurs proposent que la coordination a lieu entre l'atome d'azote de la pyridine libre et l'atome d'azote du pyrazole non complexé à l'iridium, comme le montre la structure obtenue par diffraction des rayons X (Figure 31).

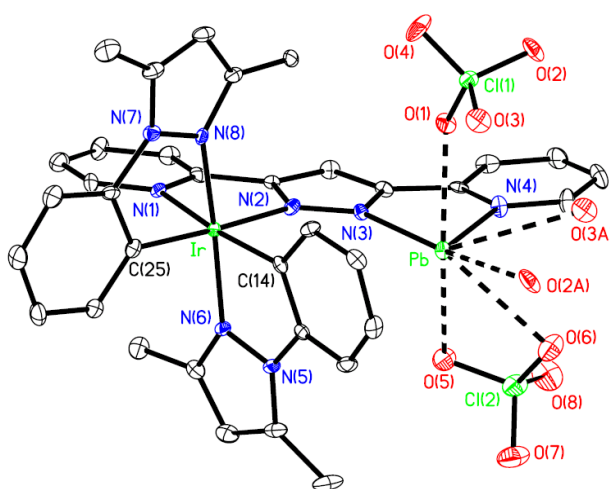


Figure 31 : Dessin ORTEP du complexe **62** avec $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$.

Récemment, un complexe ayant un ferrocène substitué par un benzimidazole (**63**, Figure 32 gauche) a été proposé pour la détection de plomb (II). Ce complexe est très intéressant car il montre une réponse spécifique pour le plomb (II) par spectrométrie de fluorescence, colorimétrie et par voie électrochimique.⁸⁶ La coordination du plomb provoque une augmentation du potentiel d'oxydation du ferrocène (de $E_{1/2} = 0,59$ V à $E'_{1/2} = 0,79$ V, par rapport à ECS). La présence de plomb (II) la solution du complexe **63**, initialement incolore, devient orange. En spectrométrie de fluorescence, le complexe devient émissif ($\lambda_{em} = 364-377$ nm, CH_3CN , 298 K). De plus, en spectrométrie de fluorescence le complexe **63** montre être capable de discriminer le plomb (II) vis-à-vis d'autres cations de métaux de transition tels que le mercure (II), le cadmium (II), le zinc (II), cuivre (II), manganèse (II), nickel (II) et le fer (II) (Figure 32 droite).

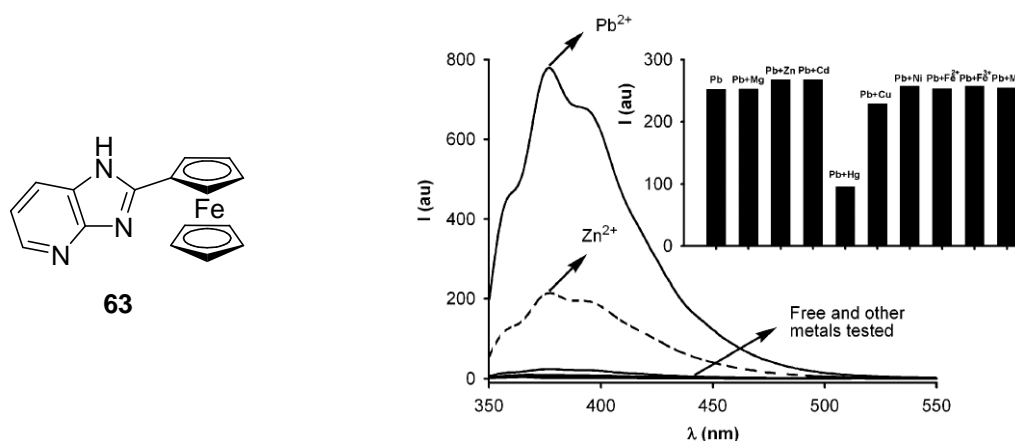


Figure 32 : Droite complexe 63 ; gauche : spectre d'émission du complexe 63 en présence de cations de métaux de transition, encadré : ration de fluorescence et expérience de compétition entre Pb^{2+}/MN^{2+} .

Ces exemples de complexes simples, quoique peu nombreux, montrent qu'il existe des possibilités de développer des récepteurs de plomb (II) permettant une sélectivité significative vis-à-vis de ce cation. Peu de systèmes phosphorescents aptes à la reconnaissance du plomb (II) ont été décrits, il est donc intéressant d'explorer ce domaine.

Références bibliographiques :

- (1) Valeur, B. *Fluorescence moléculaire*; De Boeck Larquier s. a., **2004**.
- (2) McGarrah, J. E.; Kim, Y.-J.; Hissler, M.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4510-4511.
- (3) McGarrah, J. E.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4355-4365.
- (4) Chan, C.-W.; Cheng, L.-K.; Che, C.-M. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *132*, 87-97.
- (5) Clark, M. L.; Green, R. L.; Johnson, O. E.; Fanwick, P. E.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9410-9418.
- (6) Peyratout, C. S.; Aldridge, T. K.; Crites, D. K.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4484-4489.
- (7) Rachford, A. A.; Hua, F.; Adams, C. J.; Castellano, F. N. *Dalton Trans.* **2009**, 3950-3954.
- (8) Scarpaci, A.; Monnereau, C.; Hergue, N.; Blart, E.; Legoupy, S.; Odobel, F.; Gorfo, A.; Perez-Moreno, J.; Clays, K.; Asselberghs, I. *Dalton Trans.* **2009**, 4538-4546.
- (9) Williams, G. J. A.; Develay, S.; Rochester, D. L.; Murphy, L. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252*, 2596-2611.
- (10) Williams, J. A. G. *Topics in Current Chemistry* **2007**, *281*, 205-268.
- (11) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Chimie Inorganique*; HapperCollins College publishers, 1996.
- (12) Maestri, M.; Sandrini, D.; Balzani, V.; Maeder, U.; Von Zelewsky, A. *Inorg. Chem.* **2002**, *26*, 1323-1327.
- (13) Sandrini, D.; Maestri, M.; Balzani, V.; Chassot, L.; Von Zelewsky, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *109*, 7720-7724.
- (14) Ballardini, R.; Varani, G.; Indelli, M. T.; Scandola, F. *Inorg. Chem.* **2002**, *25*, 3858-3865.
- (15) Barigelletti, F.; Sandrini, D.; Maestri, M.; Balzani, V.; Von Zelewsky, A.; Chassot, L.; Jolliet, P.; Maeder, U. *Inorg. Chem.* **2002**, *27*, 3644-3647.
- (16) Webb, D. L.; Ancarani Rossiello, L. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2213-2218.
- (17) Kvam, P.-I.; Puzyk, M. V.; Balashev, K. P.; Songstad, J. *Acta Chem. Scand.* **1995**, *49*, 335-343.
- (18) Brooks, J.; Babayan, Y.; Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3055-3066.
- (19) Yam, V. W.-W.; Tang, R. P.-L.; Wong, K. M.-C.; Kung-Kai, X.-X. L.; Zhu, C. N. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4066-4076.
- (20) Che, C.-M.; Fu, W.-F.; Lai, S.-W.; Hou, Y.-J.; Liu, Y.-L. *Chem. Comm.* **2003**, 118-119.
- (21) Lai, S. W.; Chan, M. C. W.; Cheung, T. C.; Peng, S. M.; Che, C. M. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4046-4055.
- (22) Lu, W.; Mi, B. X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C. M.; Zhu, N.; Lee, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958-4971.
- (23) Castellano, F. N.; Pomestchenko, I. E.; Shikhova, E.; Hua, F.; Muro, M. L.; Rajapakse, N. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1819-1828.
- (24) Hissler, M.; Connick, W. B.; Geiger, D. K.; McGarrah, J. E.; Lipa, D.; Lachicotte, R. J.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 447-457.
- (25) Whittle, C. E.; Weinstein, J. A.; George, M. W.; Schanze, K. S. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4053-4062.
- (26) Wadas, T. J.; Lachicotte, R. J.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3772-3778.
- (27) Hua, F.; Kinayyigit, S.; Cable, J. R.; Castellano, F. N. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 471-473.

- (28) Hua, F.; Kinayyigit, S.; Cable, J. R.; Castellano, F. N. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4304-4306.
- (29) Ziessel, R.; Seneclauze, J. B.; Ventura, B.; Barbieri, A.; Barigelletti, F. *Dalton Trans.* **2008**, 1686-1688.
- (30) Ventura, B.; Barbieri, A.; Barigelletti, F.; Batcha Seneclauze, J.; Retailleau, P.; Ziessel, R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7048-7058.
- (31) Morgan, G. T.; Burstall, F. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 1948-2000.
- (32) Lippard, S. J. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *11*, 211-217.
- (33) Bailey, J. A.; Hill, M. G.; Marsh, R. E.; Miskowski, V. M.; Schaefer, W. P.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **2002**, *34*, 4591-4599.
- (34) Aldridge, T. K.; Stacy, E. M.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **2002**, *33*, 722-727.
- (35) Zhou, X.; Zhang, H.-X.; Pan, Q.-J.; Xia, B.-H.; Tang, A.-C. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8809-8818.
- (36) Liu, X.-J.; Feng, J.-K.; Meng, J.; Pan, Q.-J.; Ren, A.-M.; Zhou, X.; Zhang, H.-X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 1856-1866.
- (37) Yam, V. W.-W.; Tang, R. P.-L.; Wong, K. M.-C.; Cheung, K.-K. *Organometallics* **2001**, *20*, 4476-4482.
- (38) Yang, Q.-Z.; Wu, L.-Z.; Wu, Z.-X.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5653-5655.
- (39) Wong, K. M.-C.; Tang, W.-S.; Lu, X.-X.; Yam, V. W.-W. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1492-1498.
- (40) Ma, D.-L.; Shum, T. Y.-T.; Zhang, F.; Che, C.-M.; Yang, M. *Chem. Comm.* **2005**, 4675-4677.
- (41) Monnereau, C.; Gomez, J.; Blart, E.; Odobel, F.; Wallin, S.; Fallberg, A.; Hammarstrom, L. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4806-4817.
- (42) Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Zhu, N.; Lee, S.-T.; Che, C.-M. *Chem. Comm.* **2002**, 206-207.
- (43) Schneider, J.; Du, P.; Jarosz, P.; Lazarides, T.; Wang, X.; Brennessel, W. W.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4306-4316.
- (44) Shao, P.; Li, Y.; Azenkeng, A.; Hoffmann, M. R.; Sun, W. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2407-2419.
- (45) Clark, M. L.; Diring, S.; Retailleau, P.; McMillin, David R.; Ziessel, R. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7168-7179.
- (46) Yamaguchi, T.; Yamazaki, F.; Ito, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 743-744.
- (47) Yamaguchi, T.; Yamazaki, F.; Ito, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7405-7406.
- (48) Yam, V. W.-W.; Wong, K. M.-C.; Zhu, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6506-6507.
- (49) Miskowski, V. M.; Houlding, V. H. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4446-4452.
- (50) Lo, H.-S.; Yip, S.-K.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Dalton Trans.* **2007**, 4386-4389.
- (51) Yam, V. W.-W.; Chan, K. H.-Y.; Wong, K. M.-C.; Chu, B. W.-K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6169-6173.
- (52) Camerel, F.; Ziessel, R.; Donnio, B.; Bourgogne, C.; Guillon, D.; Schmutz, M.; Iacovita, C.; Bucher, J.-P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2659-2662.
- (53) Rurack, K.; Resch-Genger, U. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 116-127.
- (54) Wong, K.-H.; Chan, M. C.-W.; Che, C.-M. *Chem. A Eur. J.* **1999**, *5*, 2845-2849.
- (55) Yang, Q.-Z.; Wu, L.-Z.; Zhang, H.; Chen, B.; Wu, Z.-X.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5195-5197.
- (56) Arm, K. J.; Leslie, W.; Williams, J. A. G. *Inorg. Chimi. Acta* **2006**, *359*, 1222-1232.

- (57) Kar-Ho, W.; Michael Chi-Wang, C.; Chi-Ming, C. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2845-2849.
- (58) Wei, L.; Michael, C. W. C.; Nianyong, Z.; Chi-Ming, C.; Zhike, H.; Kwok-Yin, W. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 6155-6166.
- (59) Evans, R. C.; Douglas, P.; Williams, J. A. G.; Rochester, D. L. *J. Fluorescence* **2006**, *16*, 201-206.
- (60) Wadas, T. J.; Wang, Q.-M.; Kim, Y.-j.; Flaschenreim, C.; Blanton, T. N.; Eisenberg, R. *J. Am. Soc. Chem.* **2004**, *126*, 16841-16849.
- (61) Siu, P. K. M.; Lai, S.-W.; Lu, W.; Zhu, N.; Che, C.-M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 2749-2752.
- (62) Tang, W.-S.; Lu, X.-X.; Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2714-2720.
- (63) Yam, V. W.-W.; Tang, R. P. L.; Wong, K. M. C.; Cheung, K. K. *Organometallics* **2001**, *20*, 4476-4482.
- (64) Lo, H. S.; Yip, S. K.; Wong, K. M. C.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Organometallics* **2006**, *25*, 3537-3540.
- (65) Kim, S. K.; Lee, D. H.; Hong, J.-I.; Yoon, J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 23-31.
- (66) Chae, M.-Y.; Yoon, J.; Czarnik, A. W. *J. Mol. Recognit.* **1996**, *9*, 297-303.
- (67) Chen, C.-T.; Huang, W.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6246-6247.
- (68) Grabchev, I.; Chovelon, J.-M.; Qian, X. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 337-340.
- (69) Grabchev, I.; Qian, X.; Bojinov, V.; Xiao, Y.; Zhang, W. *Polymer* **2002**, *43*, 5731-5736.
- (70) Ha-Thi, M.-H.; Penhoat, M.; Drouin, D.; Blanchard-Desce, M.; Michelet, V.; Leray, I. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5941-5950.
- (71) He, Q.; Miller, E. W.; Wong, A. P.; Chang, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9316-9317.
- (72) Kwon, J. Y.; Jang, Y. J.; Lee, Y. J.; Kim, K. M.; Seo, M. S.; Nam, W.; Yoon, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10107-10111.
- (73) Xia, W.-S.; Schmehl, R. H.; Li, C.-J.; Mague, J. T.; Luo, C.-P.; Guldi, D. M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 833-843.
- (74) Deo, S.; Godwin, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *122*, 174-175.
- (75) Liu, J.; Lu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6642-6643.
- (76) Lu, Y.; Liu, J.; Li, J.; Bruesehoff, P. J.; Pavot, C. M. B.; Brown, A. K. *Biosens. Bioelectron.* **2003**, *18*, 529-540.
- (77) Métivier, R.; Leray, I.; Valeur, B. *Chem. Comm.* **2003**, 996-997.
- (78) Métivier, R.; Leray, I.; Valeur, B. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4480-4490.
- (79) Sun, M.; Shangguan, D.; Ma, H.; Nie, L.; Li, X.; Xiong, S.; Liu, G.; Thiemann, W. *Biopolymers* **2003**, *72*, 413-420.
- (80) Kubo, Y.; Ishida, T.; Kobayashi, A.; James, T. D. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2889-2895.
- (81) McClure, D. S. *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 682-686.
- (82) Morse, D. L.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3931-3934.
- (83) Wrighton, M.; Morse, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 998-1003.
- (84) Li, M.-J.; Ko, C.-C.; Duan, G.-P.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Organometallics* **2007**, *26*, 6091-6098.
- (85) Ho, M.-L.; Cheng, Y.-M.; Wu, L.-C.; Chou, P.-T.; Lee, G.-H.; Hsu, F.-C.; Chi, Y. *Polyhedron* **2007**, *26*, 4886-4892.
- (86) Zapata, F.; Caballero, A.; Espinosa, A.; Tarraga, A.; Molina, P. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 41-44.

CHAPITRE II :
Synthèse et caractérisation d'un complexe de platine (II)
cyclométallé à ligand acétylure de dipicolylaniline.
Application à la détection de cations métalliques.

1. Introduction.

Dans le cadre de notre recherche d'acétylures de platine (II) luminescents originaux aptes à la coordination de cations métalliques, nous avons cherché à synthétiser un complexe reprenant un principe connu : le transfert d'électron photoinduit (PET). Ce phénomène de transfert d'électron, d'un donneur vers un accepteur, est responsable de l'inhibition de la luminescence à l'état excité (Figure 1).

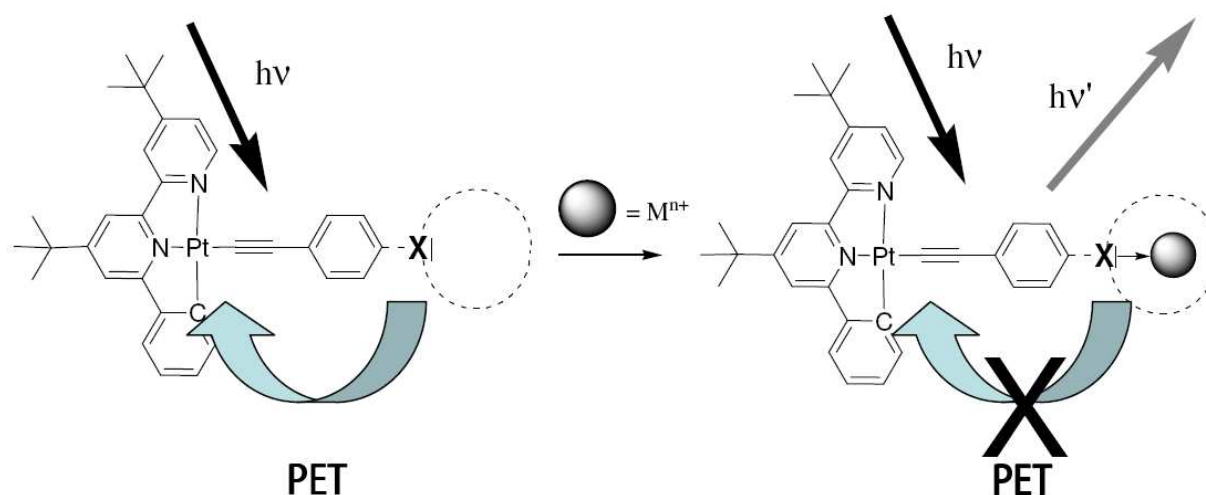


Figure 1 : Principe de la reconnaissance.

Notre choix de récepteur s'est porté sur la dipicolylaniline (DPA) qui est apte à coordonner des métaux de transition tels le cadmium (II) et le zinc (II).¹⁻⁴ La présence des trois atomes d'azote potentiellement coordinants (Schéma 1), en particulier l'amine lié au phényle, et le positionnement judicieux de l'éthynyle en *para* de l'amine en fait un bon candidat en tant que récepteur. Il est attendu que le complexe soit non ou peu émissif à température ambiante mais que la coordination d'un cation métallique permette à la luminescence de s'exprimer.

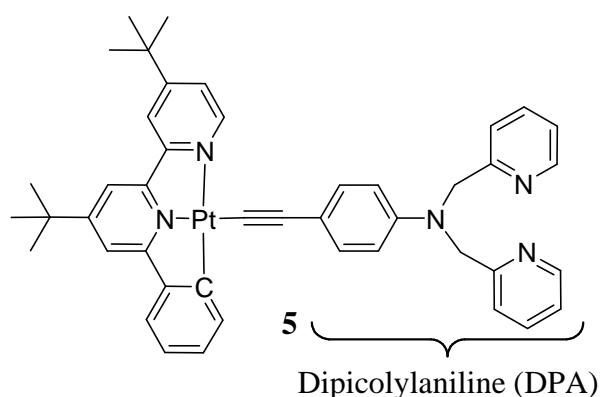


Schéma 1 : Complexe 5.

Dans une première partie le principe du PET sera présenté ainsi que des exemples publiés sur l'utilisation du motif DPA pour la détection de cations de métaux de transition. Ensuite, je présenterai la synthèse du complexe intégrant ce motif DPA et sa caractérisation par spectroscopie RMN ^1H . Après avoir étudié les propriétés photophysiques de ce composé, nous examinerons son affinité vis-à-vis des cations de métaux de transition en absorption puis en luminescence.

2. Inhibition de la luminescence et exemples de composés incorporant le motif DPA.

2.1. Transfert d'électron photoinduit (PET).

Le transfert d'électron photoinduit (PET) intermoléculaire, responsable de l'inhibition de la luminescence, apparaît à l'état excité.⁵⁻⁸ Il peut résulter d'un processus de réduction ou d'oxydation, selon que la molécule à l'état excité possède un caractère accepteur ou donneur d'électrons (Figure 2). Dans le premier cas, l'inhibiteur (donneur) va réduire l'espèce excitée en peuplant la HOMO de ce dernier (Figure 2 A). Dans le second cas, l'inhibiteur joue le rôle d'accepteur d'électrons et l'espèce excitée peuple la LUMO de l'inhibiteur (Figure 2 B).

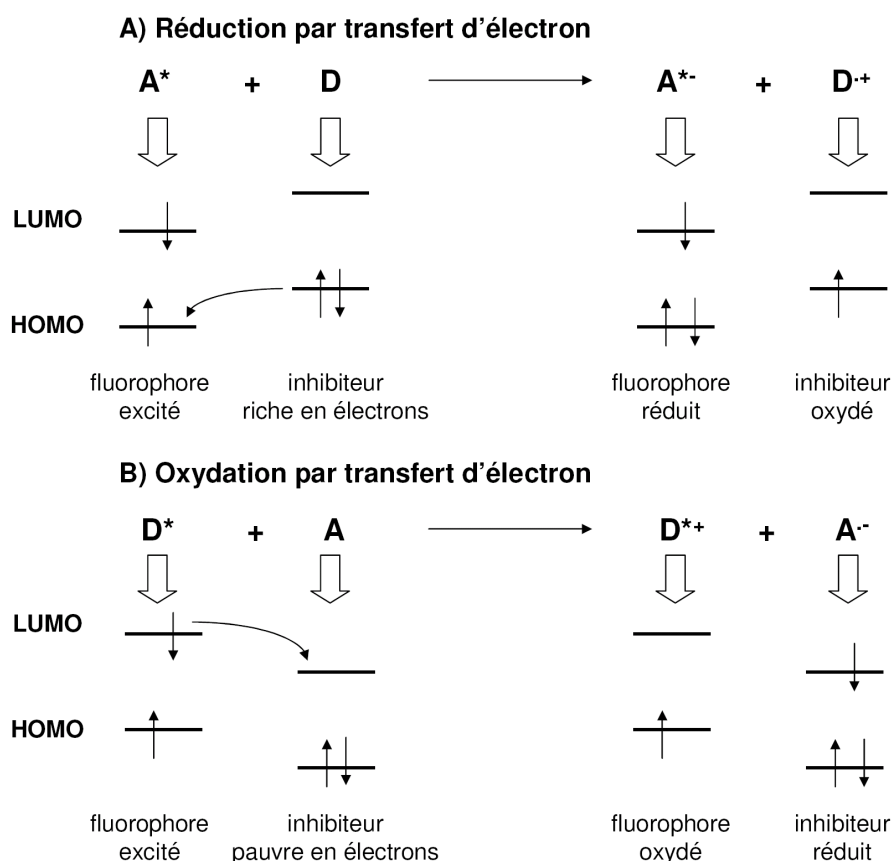


Figure 2 : Illustration du transfert d'électron réducteur et oxydant. A) Le fluorophore excité (A^*) a une lacune électronique au niveau de la HOMO de plus basse énergie que la HOMO du donneur (D). Elle est comblée par un donneur (D). Le fluorophore ainsi réduit (A^{*-}) ne peut plus revenir à son état fondamental par des transitions radiatives. B) Le fluorophore excité a la LUMO peuplée de plus haute énergie que la LUMO de l'accepteur. Un transfert d'électron de la LUMO de D^* vers la LUMO de A est possible. Le fluorophore ainsi oxydé ne peut plus revenir à son état fondamental par des transitions radiatives.

Les acétylures de platine (II) à ligand phénylbipyridine ou terpyridine ont un état excité de plus basse énergie basé sur les transferts de charge du métal vers le ligand cyclométallé (MLCT) et de l'éthylnylaromatique (L') vers le ligand cyclométallé (L'LCT). Ainsi, le centre métallique est appauvri en électrons et joue le rôle d'accepteur. Dans le cas où il se trouve environné d'un groupement riche en électrons ou électro-donneur, par exemple sur le ligand acétylénique, il peut exister un transfert d'électron photoinduit qui inhibe l'émission.^{7,8} Lors de la coordination d'un cation faisant participer le groupe électrodonneur, le processus est bloqué et le complexe devient émissif. Cette approche peut être utilisée pour la conception de sondes moléculaires.

On peut citer le complexe **A**, avec une couronne amino-éther pour récepteur, utilisé en tant que sonde moléculaire pour la détection de cations alcalino-terreux (Schéma 2).⁸ En absence de cation, aucune émission émanant du complexe n'est observée du fait de l'existence du transfert d'électron photoinduit dû à la présence de l'atome d'azote en *para* de l'éthylnyle. Par contre, en présence de magnésium (II), le doublet non liant de l'atome d'azote est engagé dans la coordination du cation et le PET se trouve inhibé et une émission est observée.

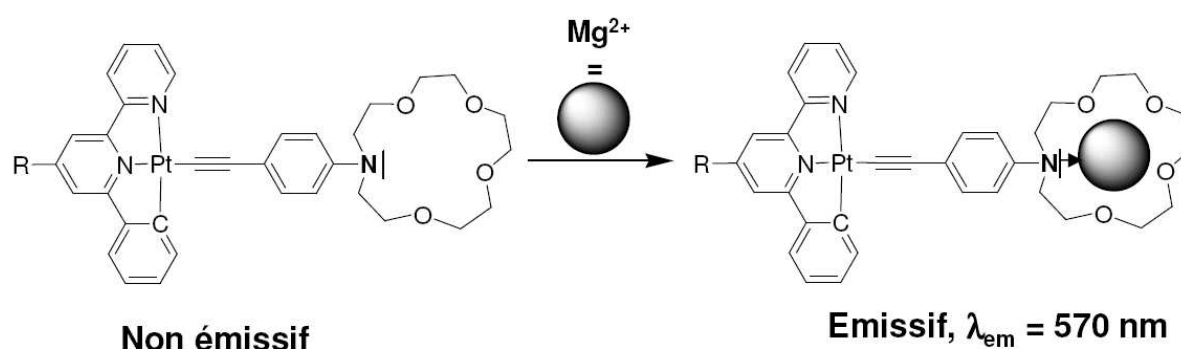


Schéma 2 : Coordination d'un cation inhibant le transfert d'électron, R = -C₆H₄Me (CH₃CN, 298 K).

2.2. Présentation du récepteur dipicolylaniline.

Le motif DPA a été utilisé en tant que récepteur pour des sondes luminescentes organiques^{2,4,9,10,13-17} et organométalliques^{1,3,11,12}. La participation du doublet libre de l'atome d'azote de l'amine à la complexation et son rôle vis-à-vis des propriétés de luminescence seront présentés au travers de trois exemples significatifs.

Un dérivé du dicyanométhylène-4*H*-pyrane (DADPP), substitué par un motif DPA (récepteur) a montré sa sélectivité au zinc (II) dans un mélange éthanol/eau et à température ambiante (Figure 3).¹⁰ En absence de cation, le composé a une bande d'émission dans le visible centrée sur 442 nm. Cette émission est attribuée à l'état singulet des transferts de charge intraligand émanant de l'amine du récepteur DPA et de l'oxygène du phénol vers cycle pyranne (ICT, $n(N/O) \rightarrow \pi^*$ (pyranne)). Le niveau dépeuplé est donc l'amine elle-même : il n'y a pas de transfert d'électron photoinduit (PET). La coordination du zinc (II) induit une diminution de cette luminescence ainsi qu'un déplacement vers le bleu (412 nm). Le déplacement vers les plus hautes énergies du spectre d'émission est dû à la diminution du caractère donneur de l'atome d'azote aminé, résultant en une baisse de l'efficacité de l'ICT.

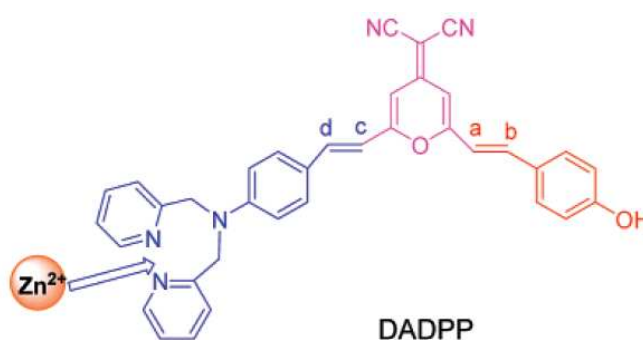


Figure 3 : Dérivé dicyanométhylène-4*H*-pyrane.¹⁰

L'exemple suivant concerne un boradiazaindacène substitué par une DPA via un pont éthylène (Figure 4). Ce système est capable de discriminer le cadmium (II) du zinc (II) par luminescence.¹² Le composé a une bande de luminescence centrée à 656 nm dans un mélange acétone/eau et à température ambiante. Lorsqu'il est ajouté du cadmium (II), la bande d'émission subit un déplacement vers le bleu ainsi qu'une augmentation de la luminescence (de $\phi = 0,12$ à $\phi(Cd^{2+}) = 0,59$).

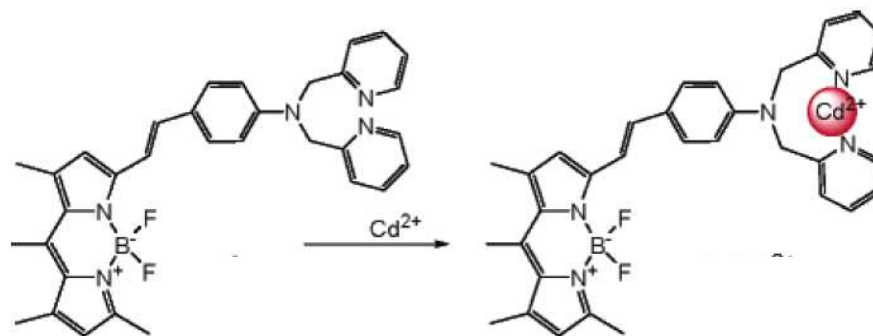


Figure 4 : Complexe de boradiazaindacène.

En absence de cation, la luminescence est attribuée à un transfert de charge intraligand de l'amine de la DPA (donneur) vers le ligand diazaindacène (accepteur) (ICT), ce qui exclu de fait un PET. La coordination sélective du cadmium (II) provoque une baisse du transfert de charge intraligand à cause de la participation à la coordination du doublet non liant de l'amine et le spectre d'émission est déplacé vers le bleu. D'après les auteurs, le composé est le premier à pouvoir distinguer le cadmium (II) du zinc (II) par fluorescence. De plus, il a été utilisé en microscopie pour mettre en évidence la présence de cadmium dans des cellules par fluorescence.

Récemment, Kim *et al.* ont décrit une série de dérivés naphthalimides substitués au niveau de l'atome d'azote de l'amide par un alkyle (éthyle, n-propyle, n-butyle) de dipicolylaniline (Figure 5).¹⁷ Ces composés ont montrés être sélectifs au zinc (II) par spectrométrie de fluorescence dans l'eau et à température ambiante. Ils sont faiblement émissifs à cause d'un PET entre la paire d'électrons non liante de l'atome d'azote (donneur) de l'amine et le naphthalimide (accepteur).

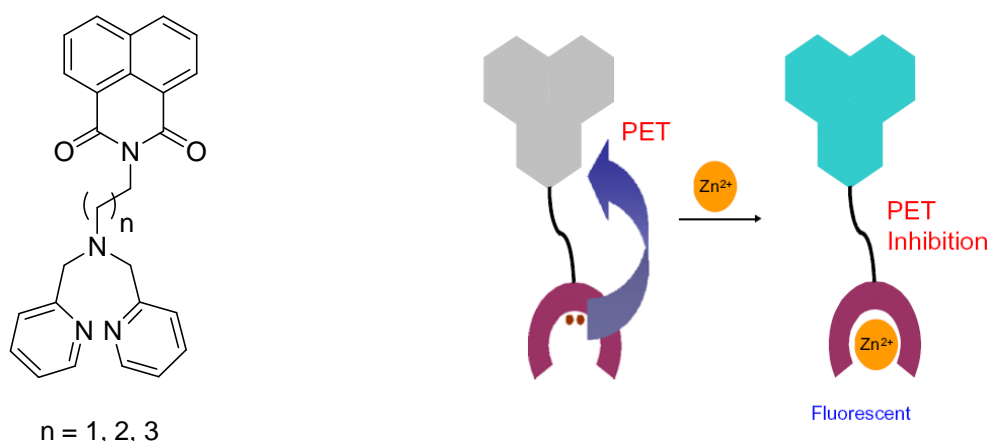


Figure 5 : Gauche : naphthalimide substitué par un alkyle de dipicolylaniline ; droite : principe de la détection par inhibition du transfert d'électron photoinduit (PET).

La coordination du zinc au niveau du DPA provoque une exaltation de la luminescence. Ce comportement est attribué au fait que la paire d'électrons non liante est engagée dans la coordination du cation. Par conséquent, le PET n'est plus possible. De plus, les auteurs constatent que l'efficacité du PET est inversement proportionnelle à la longueur de la chaîne alkyle.

A travers ces trois exemples nous avons vu que la dipicolylaniline (DPA) est un bon donneur d'électron, avec la présence de l'atome d'azote sur le phényle. En effet, dans deux des exemples présentés la luminescence est attribuée à un ICT émanant du doublet non liant de l'atome d'azote de l'amine et dans le dernier cas, le doublet non liant est responsable d'un transfert d'électron à l'état excité (PET) inhibant la luminescence. De plus, le motif DPA est un bon récepteur pour des cations de métaux de transition. La coordination d'un cation permet alors de moduler les propriétés de luminescence en jouant sur le pouvoir donneur de l'atome d'azote aminé (diminution de l'ICT ou du PET).

Nous pensons que le ligand éthynyldipicolylaniline devrait avoir une influence sur les propriétés photophysiques du complexe **5** (Schéma 3) et permettrait de les moduler par la coordination d'un cation au niveau du DPA.

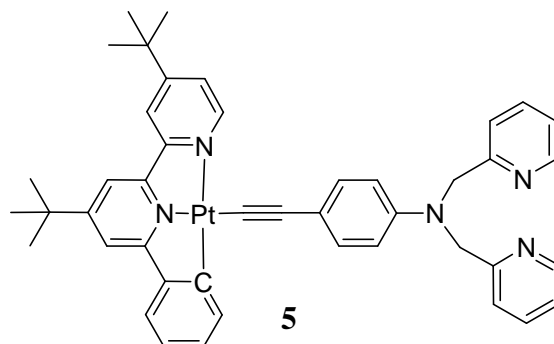


Schéma 3 : complexe 5.

3. Synthèse et caractérisation du complexe 5.

Les acétylures de platine à ligand phénylbipyridine sont obtenus par substitution du ligand chlorure du complexe **8** par un alcyne vrai. La méthode la plus utilisée se déroule dans un mélange dichlorométhane/diisopropylamine, catalysée par l'iodure de cuivre (Schéma 4).¹⁸ D'autres méthodes sont possibles, la réaction peut se dérouler dans un mélange hydroxyde de potassium/méthanol.¹⁹ Dans le cas où l'alcyne est protégé par un groupement silylé, le couplage peut être réalisé avec la déprotection *in situ* de l'alcyne dans une solution de fluorure de potassium dans le méthanol.⁷

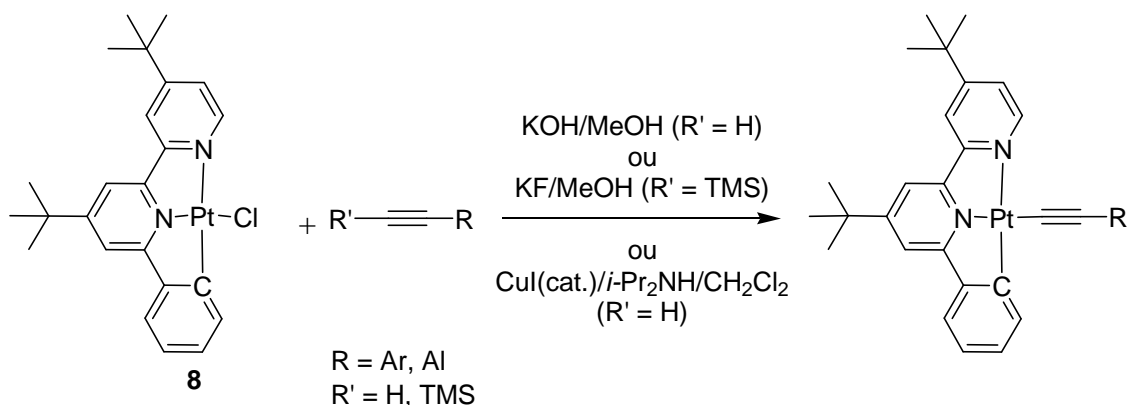


Schéma 4 : Couplage entre le $[C^N^N]PtCl$ et un alcyne aromatique ou aliphatique.

L'attaque du phényllithium sur la 4,4'-diterbutyl-2-bipyridyle permet d'obtenir la 6-phényl-4,4'-bis(ter-butyl)-2,2'-bipyridine **7** (Schéma 5).²⁰ Cette dernière est mise en réaction dans un mélange acétonitrile/eau en présence d'un sel de platine (II) et permet d'obtenir le produit **8**.²¹

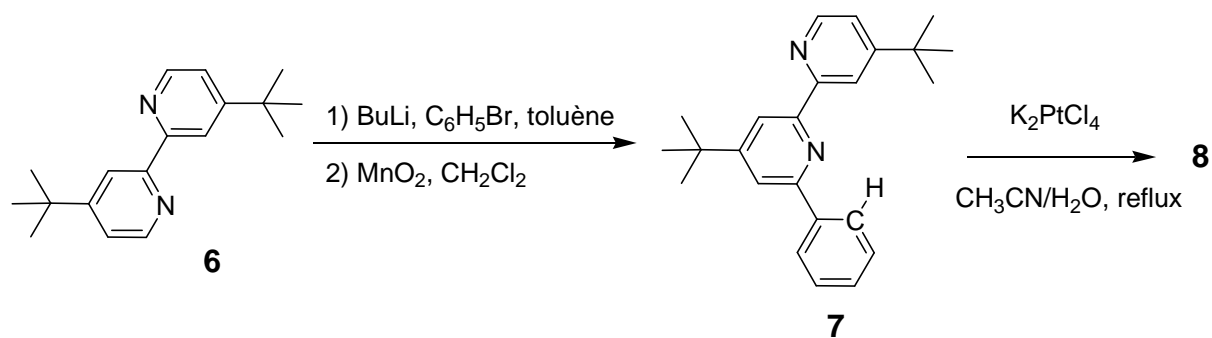


Schéma 5 : Synthèse du complexe $[C^N^N]PtCl$.

La synthèse du complexe **5** implique le couplage du complexe **8** et de l'alcyne **4** (Schéma 6). Pour obtenir l'alcyne vrai **4**, l'intermédiaire clé, nous avons utilisé la méthode de Corey-Fuchs sur l'aldéhyde **2**.^{12,22} Ce dernier est issu de la réaction de Wielsmeyer-Haack appliquée au produit **1**. La dipicolylaniline (DPA) provient de la dialkylation de l'aniline par l'hydrochlorure de la 2-(chlorométhyle)pyridine, toutes deux commerciales.²

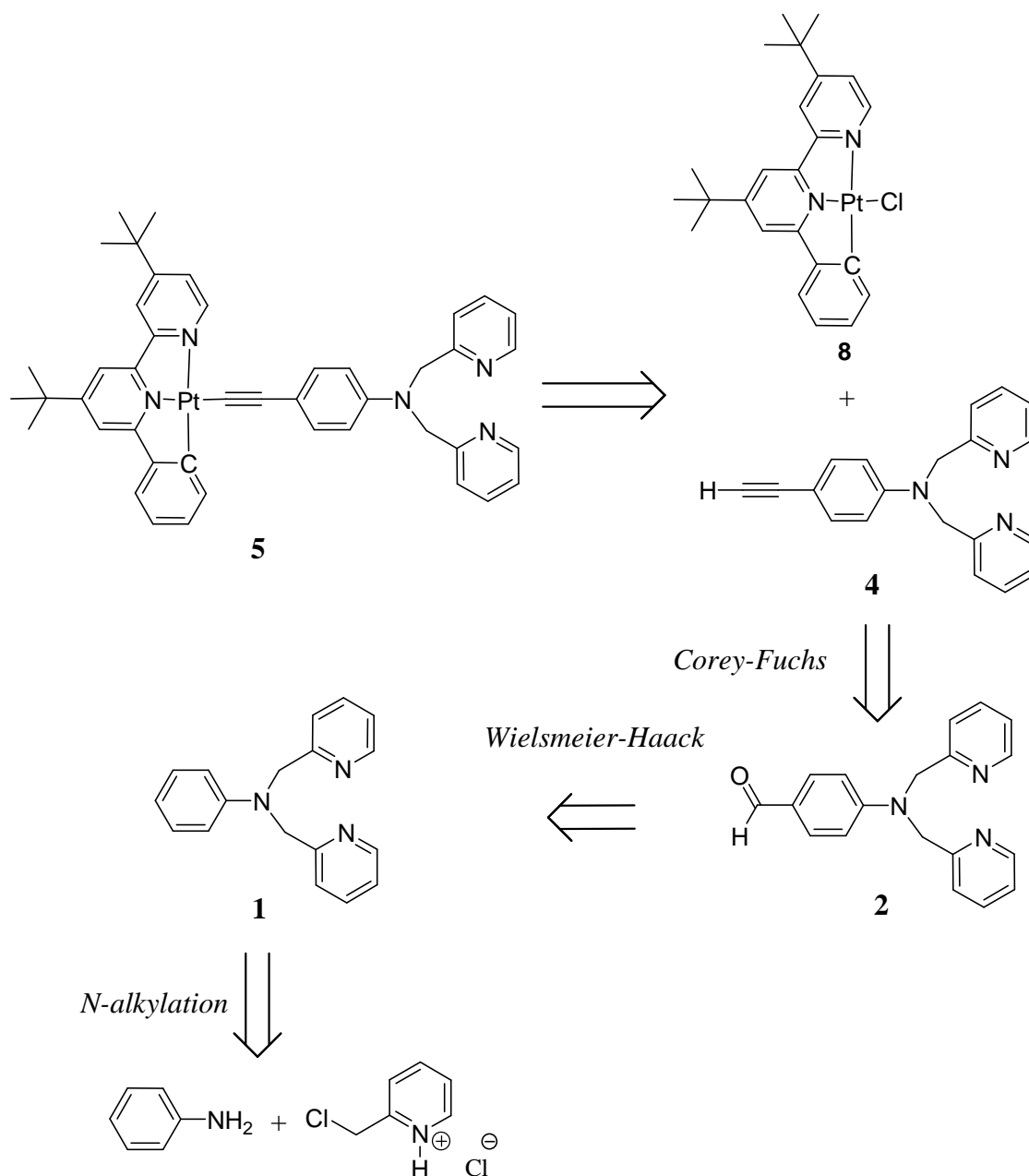


Schéma 6 : Rétrosynthèse pour l'obtention du complexe **5**.

3.1 Synthèse du composé organique éthylnyldipicolylaniline **4**.

L'aniline et l'hydrochlorure de la 2-(chlorométhyle)pyridine sont mis en solution dans un mélange biphasique dichlorométhane/soude (Schéma 7).² Le milieu réactionnel est agité plusieurs jours à température ambiante avant d'être extrait au dichlorométhane. Le mélange dipicolylaniline (**1**), monopicolylaniline (**1'**) et chloropicoline est séparé par chromatographie sur gel de silice. Le produit **1** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche (45 %).

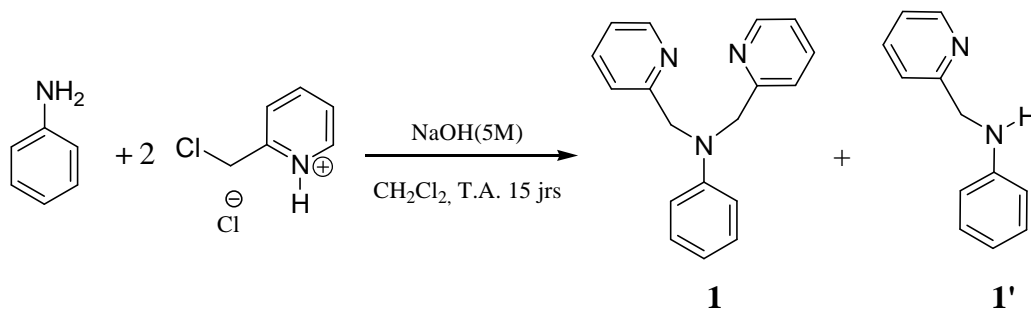


Schéma 7 : Synthèse de la dipicolylaniline **1**.

Après 15 jours de réaction, il reste toujours du produit de monalkylation **1'**. Ceci s'explique par le fort encombrement stérique de l'amine secondaire associé à la baisse de la nucléophilie de celle-ci. Bien que le produit **1'** puisse être remis en réaction après chromatographie séparative, nous avons cherché à augmenter le rendement du produit **1** en adaptant les conditions opératoires de cette étape. Nous avons fait varier les conditions de réaction en introduisant un agent de transfert de phase ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$)¹² ou en travaillant en milieu hétérogène (KOH, diméthoxyéthane)²³. Aucune de ces méthodes n'a montré de meilleurs résultats.

Nous avons utilisé la réaction de formylation de Vilsmeier-Haack pour l'obtention du produit **2** dont la position en *para* de l'aniline est riche en électron.¹² La première étape est la formation de l'agent de formylation par action de l'oxyde de trichlorophosphine sur le diméthylformamide (DMF) qui joue le rôle à la fois de réactif et de solvant, pour donner un cation de type iminium (Schéma 8). Ce dernier subit une attaque nucléophile du carbone en *para* de l'amine. Après retour de l'aromaticité et formation d'un nouvel intermédiaire de type iminium, l'hydrolyse permet d'obtenir l'aldéhyde **2** désiré.

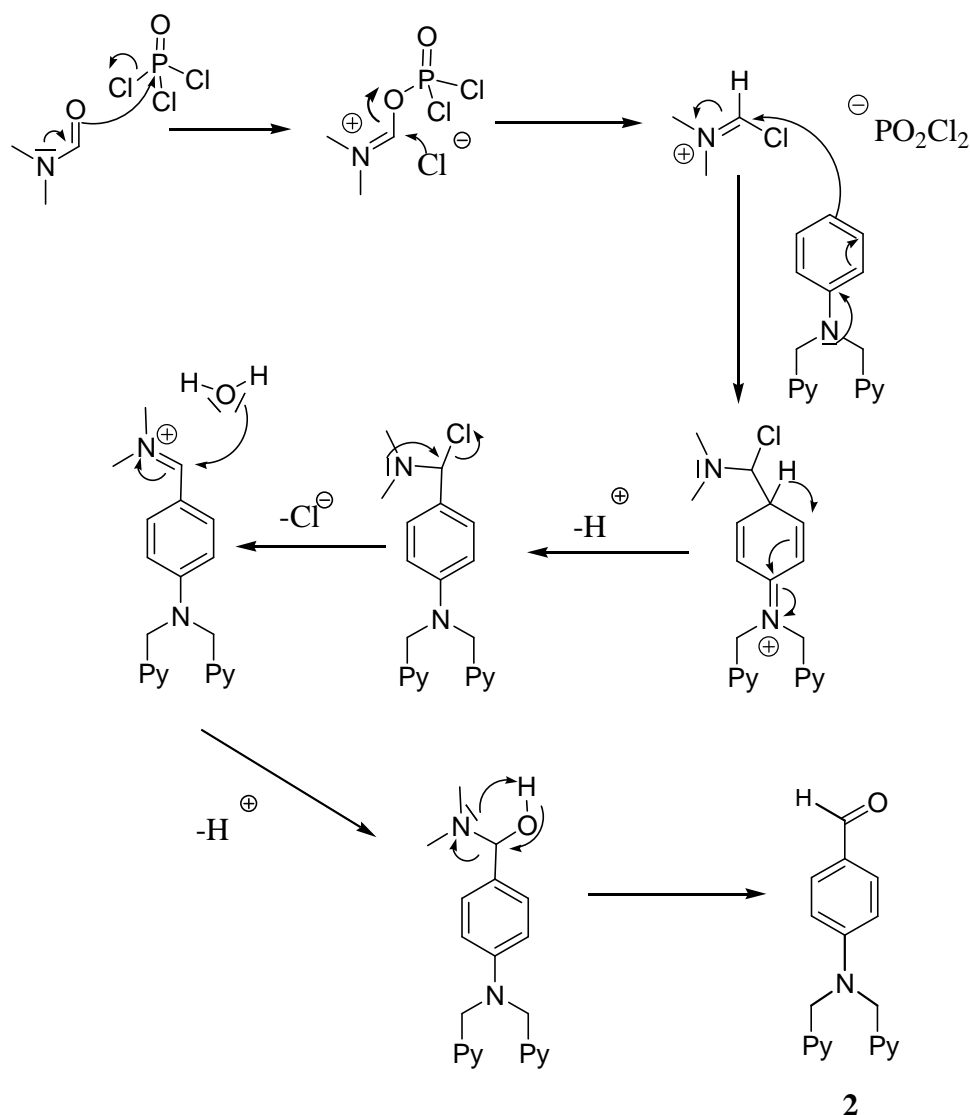


Schéma 8 : Mécanisme de la réaction de Vilsmeier-Haack.

Nous avons effectué cette réaction dans les conditions suivantes : à 0°C, l'oxyde de trichlorophosphine est ajouté au DMF (Schéma 9).¹² Après 30 min d'agitation, le produit **1** est ajouté et la solution est agitée 2h à 90°C. Le milieu réactionnel est hydrolysé, porté à pH basique puis la phase aqueuse est extraite au dichlorométhane. Les solvants sont évaporés et une chromatographie sur gel de silice permet d'obtenir le produit **2** sous la forme d'un solide marron (77 %).

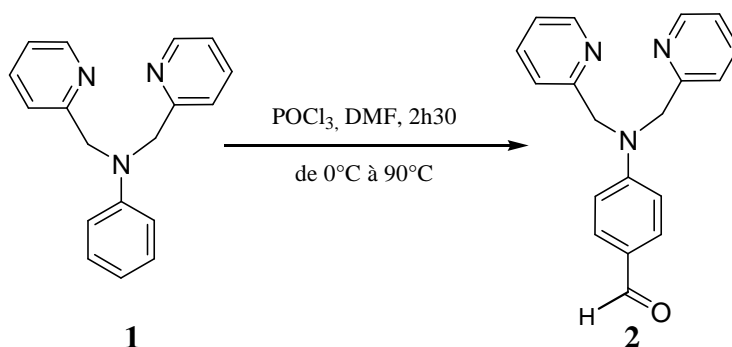


Schéma 9 : Réaction de Wielsmeier-Haack avec le produit 1.

Pour obtenir l'alcyne vrai **4**, nous avons envisagé d'utiliser la méthode de Corey-Fuchs qui se déroule en deux étapes.²⁴ La première permet d'obtenir le dérivé dibromé **3** (Schéma 10).^{22,25,26} Elle commence par la génération *in situ* d'un ylure de dibromométhyl-triphénylphosphine (en équilibre avec le phosphorane correspondant) par l'attaque de la triphénylphosphine sur le tétrabromure de carbone (Schéma 10). S'ensuit une succession d'attaques nucléophiles au cours desquelles du dibrome est généré dans le milieu réactionnel. L'attaque de l'ylure sur l'aldéhyde suit le mécanisme de la réaction de Wittig avec l'intermédiaire cyclique oxaphosphéthane.

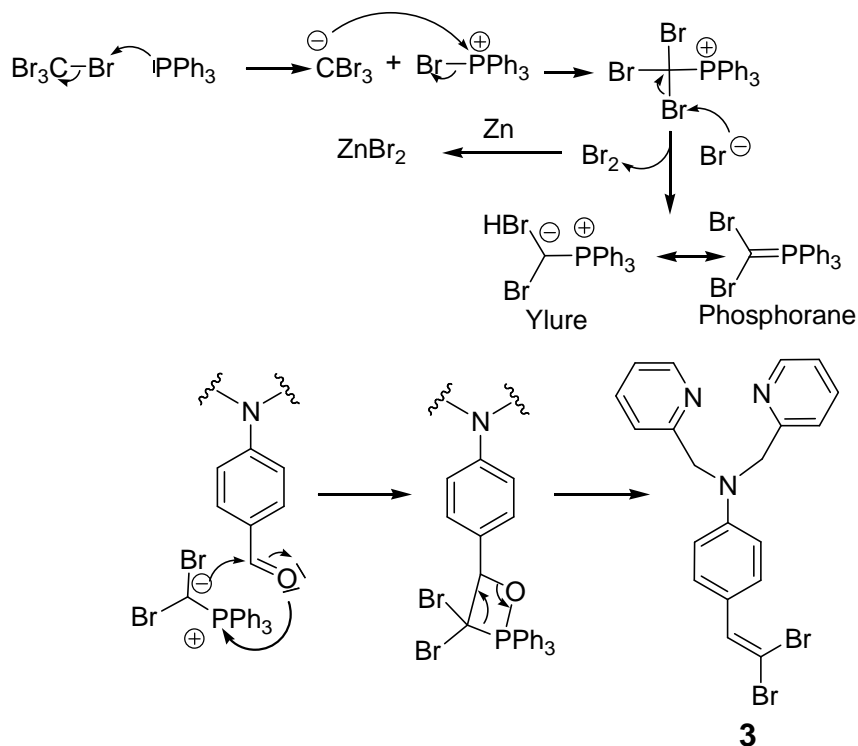


Schéma 10 : Mécanisme de la première étape de la réaction de Corey-Fuchs.

Le mécanisme de la réaction montre la formation de dibrome qui est réduit par le zinc métallique, générant des ions zinciques. Les dérivés de type dipicolylaniline sont connus pour se coordonner à ces cations de façon réversible.^{1,2,10,13,14} Afin de déplacer l'équilibre au détriment du complexe de zinc généré, nous avons choisi d'utiliser un traitement avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. L'amine et les pyridines sont protonées et le produit organique passe en phase aqueuse. Il est récupéré en portant la phase aqueuse à pH basique et extrait au dichlorométhane.

La réaction a été effectuée dans les conditions suivantes (Schéma 11): un mélange de zinc (0), de triphénylphosphine et de tétrabromure de carbone est mis à agiter dans du dichlorométhane distillé. Après 3h d'agitation, l'aldéhyde **2** est ajouté. En fin de réaction, la solution est filtrée puis la phase organique est traitée à l'acide chlorhydrique (1 N). La phase aqueuse est alors portée à pH basique et **3** est extrait au dichlorométhane. Une chromatographie sur gel de silice permet d'obtenir le produit **3** sous la forme d'une poudre blanche (65 %).

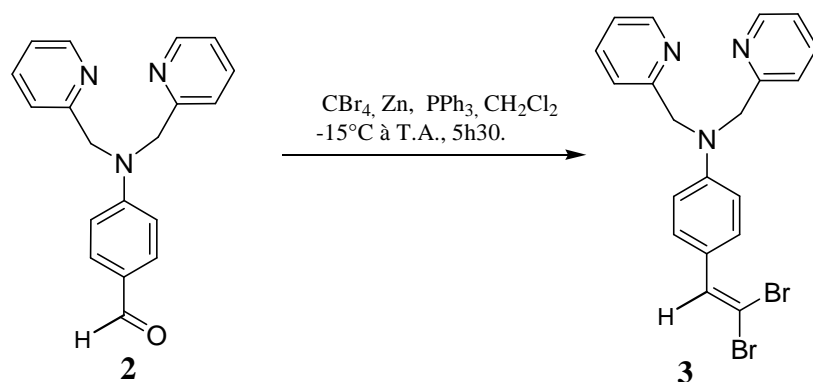


Schéma 11 : Réaction de Corey-Fuchs avec le produit **2**.

La seconde étape de la réaction de Corey-Fuchs consiste à traiter le produit dibromé **3** avec du butyllithium (Schéma 12).²² **3** est mis en solution dans du tétrahydrofurane (THF) à basse température. Le butyllithium est ajouté et la réaction est agitée. L'hydrolyse de la réaction est faite à basse température, puis le milieu est ramené à température ambiante. Après extraction au dichlorométhane et évaporation des solvants, le produit **4** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche (34 %).

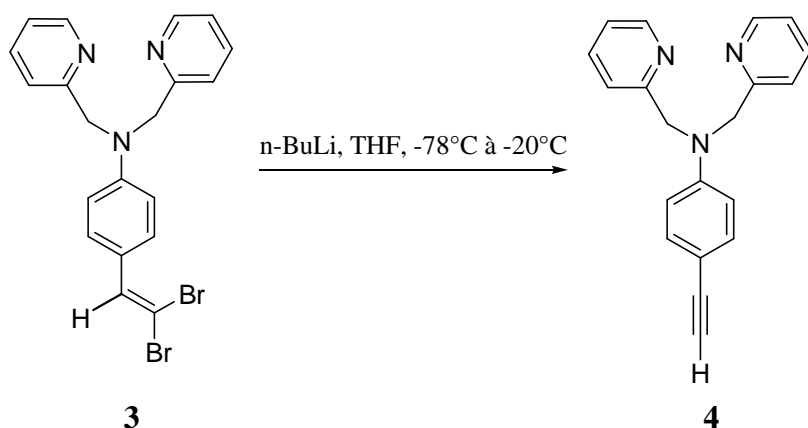


Schéma 12 : Synthèse du composé **4**.

Le faible rendement de cette étape, dont le mécanisme est indiqué ci-dessous (Schéma 13), peut s'expliquer par la faible stabilité de l'anion intermédiaire. En effet, l'effet mésomère donneur de l'atome d'azote enrichit la position *para* en électron, déstabilisant ainsi le carbanion. De plus, le butyllithium étant nucléophile, il est possible qu'une des pyridines en subisse l'attaque. Nous avons donc entrepris d'utiliser une base non nucléophile telle que la diisopropylamidure de lithium, mais le rendement n'a pas été amélioré.²⁶

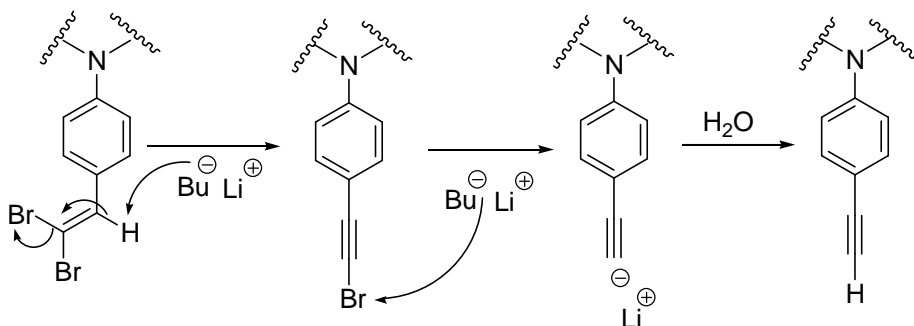


Schéma 13 : Mécanisme de l'échange halogène métal de la réaction de Corey-Fuchs.

3.2. Synthèse du $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]PtCl$.

Le ligand 6-phényl-4,4'-bis(ter-butyl)-2,2'-bipyridine (**7**) est préparé par attaque du phényllithium sur la 4,4'-bis(ter-butyl)-2,2'-bipyridyle.²⁰ L'agent d'arylation est obtenu par action du lithium métallique sur le bromobenzène dans l'éther diéthylique anhydre à température ambiante durant une nuit (Schéma 14). La solution est ensuite transférée par canule sur la 4,4'-bis(ter-butyl)-2,2'-bipyridyle en solution dans le toluène distillé. Ici, le choix du solvant pour l'attaque du nucléophile détermine la mono- (Schéma 15) ou la di-addition ; cette dernière est observée lorsque l'on travaille dans le THF. Après un premier traitement, le brut de réaction est traité avec du dioxyde de manganèse dans du dichlorométhane distillé afin de retrouver l'aromaticité. Après une chromatographie sur gel de silice, la 6-phényl-4,4'-bis(ter-butyl)-2,2'-bipyridine **7** est obtenue avec un rendement de 60%.

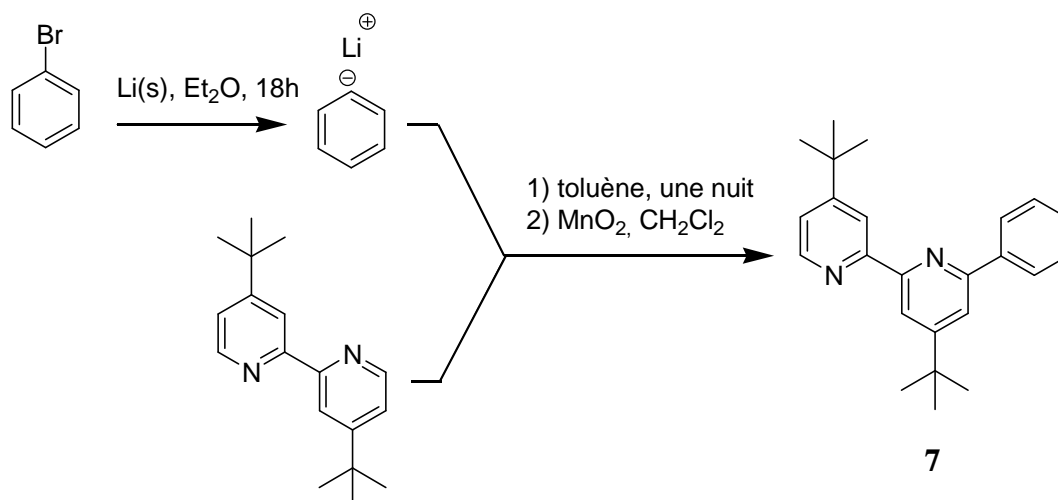


Schéma 14 : Synthèse de 6-phényl-4,4'-bis(ter-butyl)-2,2'-bipyridine.

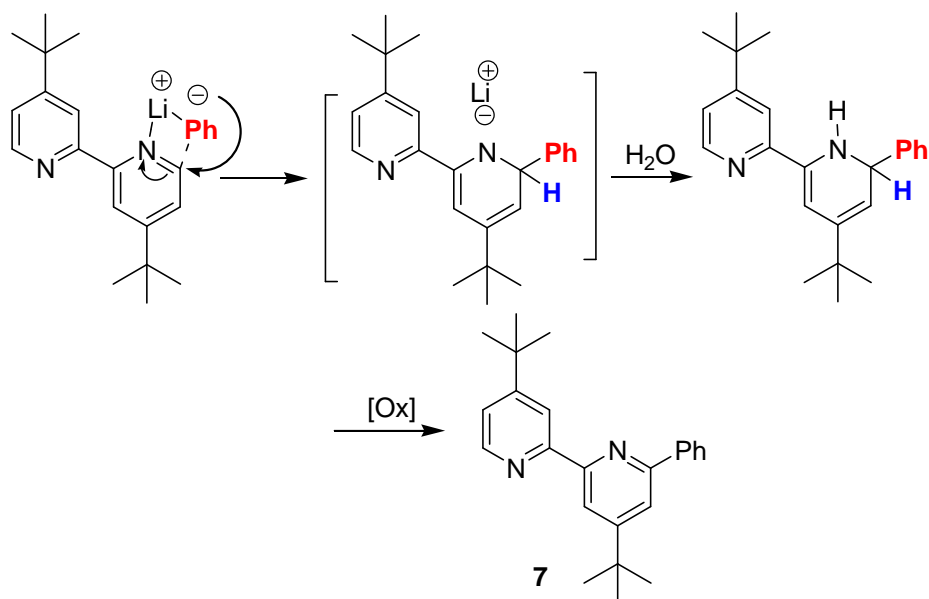


Schéma 15 : Mécanisme de l'attaque du phényle lithium sur la 4,4'-tBu-2,2'-bipyridyle.

La complexation de la phénylbipyridine par le chloroplatinate de potassium (K_2PtCl_4), est réalisée au reflux d'un mélange acétonitrile / eau (Schéma 16).^{21,27-29} Après une nuit, le milieu est filtré sur Büchner et le solide séché. Le chlorure de platine (II) ($[C^N^N]PtCl$) (**7**) est obtenu sous la forme d'une poudre jaune avec un rendement de 60%.

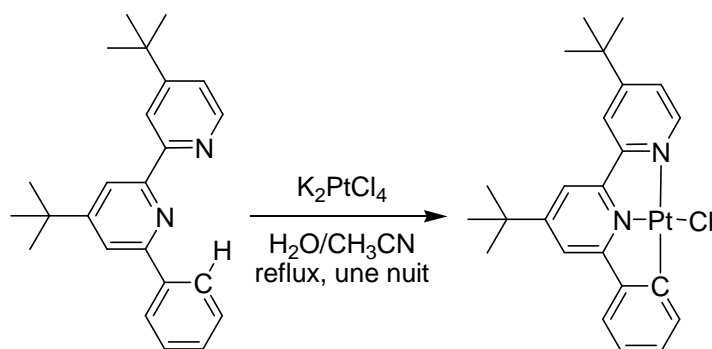


Schéma 16 : Coordination du platine (II) par la phénylbipyridine (**7**).

Le spectre RMN 1H de $[C^N^N]PtCl$ révèle un éclatement des divers signaux et des déplacements chimiques remarquables, notamment du proton H^6 de la pyridine. Ce dernier est fortement déblindé suite à la formation du complexe cyclométallé et il passe de 8,65 ppm à 9,03 ppm (Figure 6).

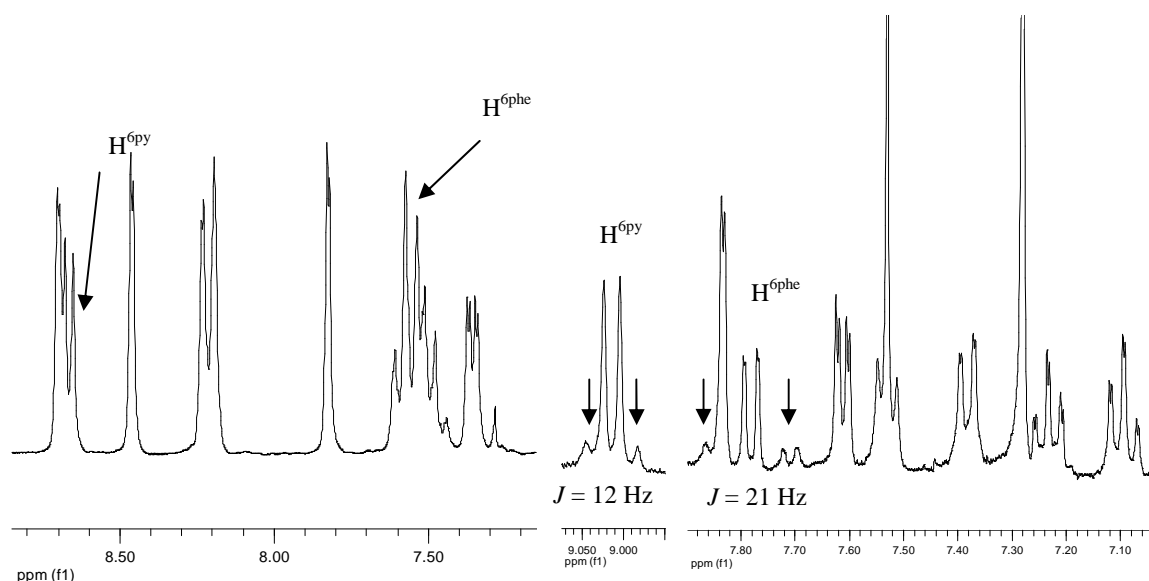


Figure 6 : Extraits du spectre RMN (300 MHz) du proton. Gauche : 6-phényl-4,4'-bis(ter-butyl)-2,2'-bipyridine. Droite : [C^{N^N}]PtCl **8.**

Autre caractéristique de la complexation, le couplage des protons H^{6py} de la pyridine ($J_{Pt-H} \approx 12$ Hz) et H^{6ph} du phényle ($J_{Pt-H} \approx 21$ Hz) avec l'isotope ¹⁹⁵Pt du platine qui a un spin de 1/2 et une abondance 33,8%. Ce couplage fort est une caractéristique des dérivés cyclométallés du Platine (II).

3.3. Synthèse du complexe **5**.

Pour l'obtention du complexe **5**, nous ne pouvons pas utiliser le couplage classique dans les conditions développées par Hagihara *et al.* dans les années 1970, qui met en jeu une déhydrohalogénéation catalysée par le cuivre (I) en présence d'une amine.^{18,30-32} En effet, la DPA et autres dérivés analogues sont connus pour complexer le cuivre (I) et (II).³³⁻³⁶ Nous avons utilisé un mélange de méthanolate de sodium/méthanol. Nous avons développé cette méthode par analogie à l'utilisation de conditions basiques (NaOH/MeOH).¹⁹

L'alcyne vrai **4** est mis en solution dans un mélange méthanolate de sodium/méthanol puis le [C^{N^N}]PtCl **8** est ajouté. Après de deux jours de réaction, le milieu réactionnel est hydrolysé avec de la saumure et la phase aqueuse est extraite au dichlorométhane. Après évaporation des solvants, une chromatographie sur gel de silice suivie d'une recristallisation permet d'obtenir le produit **5** (25 %).

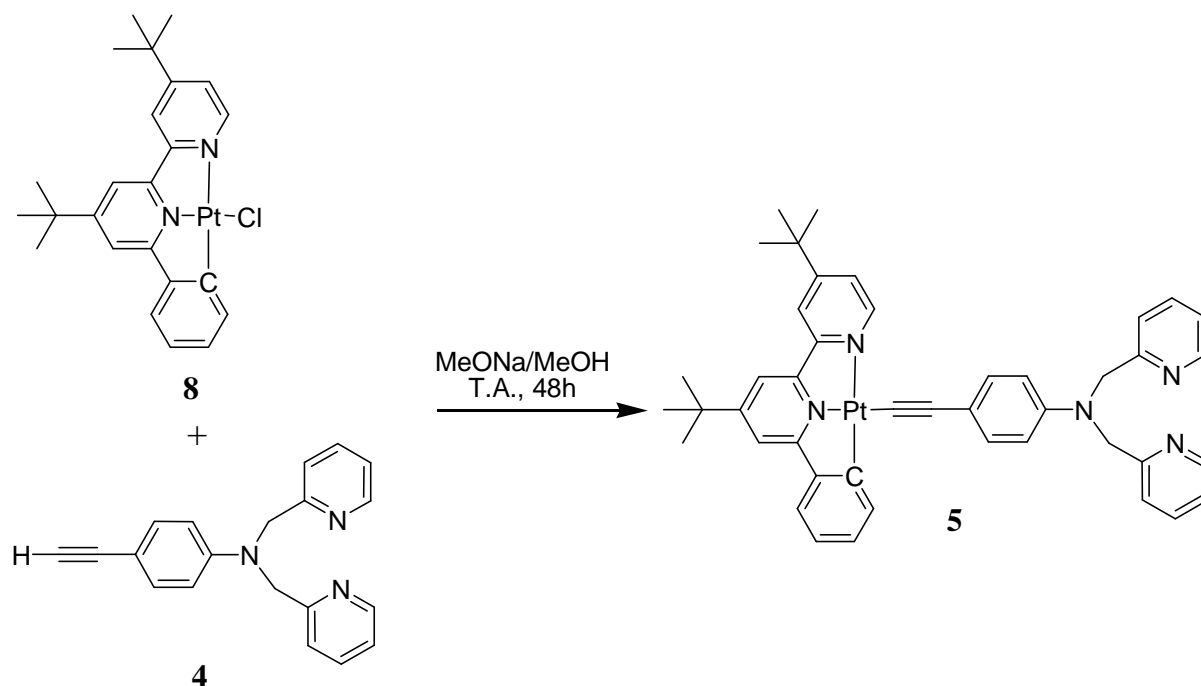


Schéma 17 : Synthèse du complexe 5.

Le rendement de la réaction est faible. Ceci est conforme à des observations antérieures : notamment, il a été remarqué que le couplage entre un alcyne vrai enrichi en électron par effet inductif donneur et un $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]PtCl$ conduisait à des rendements plus faibles.³⁷

4. Propriétés photophysiques du complexe 5.

4.1 Spectrométrie d'absorption.

Le spectre d'absorption du complexe **5** a été réalisé dans l'acétonitrile et à température ambiante (Figure 9). Il montre une première bande d'absorption intense de haute énergie centrée à 295 nm ($36\,900\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et une double bande de faible intensité entre 390 nm et 560 nm ($\lambda_{\text{abs}} = 425\text{ nm}$ ($5\,300\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\text{abs}} = 475\text{ nm}$ ($5\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)).

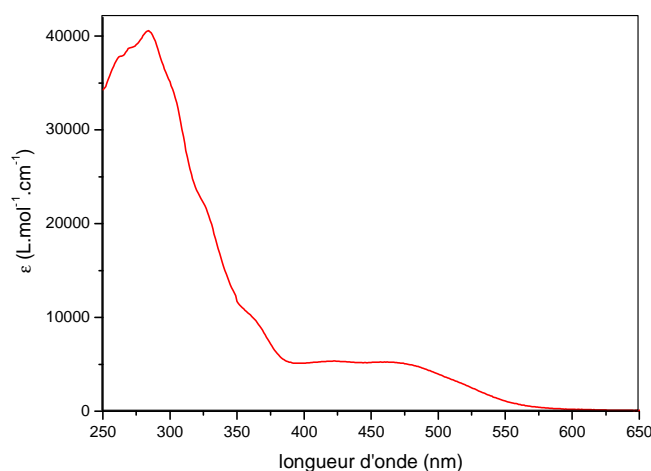


Figure 9 : Spectre d'absorption du complexe **5** (CH_3CN , 298 K).

	λ_{max} (nm) (ϵ , $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
5	295 (36 900) ; 425 (5 300) ; 475 (5 000)

Tableau 1 : Caractéristiques d'absorption du complexe **5** dans CH_3CN , à 298 K.

Les bandes d'absorptions situées entre 250 nm et 375 nm sont attribuées aux transitions intra-ligand (IL et IL', $\pi \rightarrow \pi^*$) par analogie avec les complexes à ligand éthylnyle aromatique ayant des groupes électro-donneurs.^{8,31,37} La double bande entre 390 nm et 560 nm est attribuée aux différents transferts de charges. En effet, les complexes de platine (II) ayant un ligand acétylénique portant un groupement électrodonneur en *para* de l'éthylnyle, tel qu'un alkoxy ou un amino, présentent deux bandes d'absorptions distinctes de basse énergie. Ceci peut être mis en évidence en comparant les complexes **A**, **B** et **C** (Tableau 2).^{8,31}

Complexe	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ (ϵ , L/mol ¹ .cm ⁻¹)
[C ^{^N^N^N}]Pt-C≡C-C ₆ H ₅ A	366 (9 980) ; 434 (5 180) ; 455 (4 940)
[C ^{^N^N^N}]Pt-C≡C-C ₆ H ₄ OMe B	366 (8 510) ; 440 (4 200) ; 465 (4 220)
[C ^{^N^N^N}]Pt-C≡C-C ₆ H ₄ -aza-15-crown-5 C	430 (7 300) ; 500 (8 370)

Tableau 2 : Caractéristiques d'absorption des complexes A, B et C.

Le déplacement vers le rouge entre les complexes **A** et **B** est dû au groupement méthoxy et la bande d'absorption à 465 nm est attribuée au transfert de charge MLCT et L'LCT. La séparation entre ces deux bandes d'absorption est proportionnelle à la capacité du groupement donneur à donner des électrons. En effet, le complexe montre un spectre d'absorption dans lequel les bandes d'absorption ¹MLCT et ¹L'LCT sont nettement séparées puisque la bande à 430 nm est attribuée au premier (¹MLCT) et à 500 nm au second (¹L'LCT).

Les bandes d'absorption MLCT et L'LCT sont fortement déplacées vers le rouge avec la présence de groupe électrodonneur en *para* de l'alcyne (-NR₂ ou -OR). En effet, dans le cas du complexe **A**³¹, les bandes d'absorption attribuées au transfert de charge MLCT et L'LCT sont superposées et centrées à 455 nm alors que dans le cas du complexe **C** les deux bandes d'absorption sont distinctes. Ce déplacement vers le rouge constaté peut s'expliquer par le fait que, dans les complexes **B** et **C**, l'énergie de la HOMO est plus haute du fait de la présence des groupements amino et alkoxy, tandis que la LUMO, centrée sur le ligand phénylbipyridine, n'est pas ou peu affectée. L'écart HOMO-LUMO est alors plus faible et il est observé un déplacement vers le rouge des bandes d'absorption des transferts de charge L'LCT et dans une moindre mesure du transfert de charge MLCT.

Ces constats s'appliquent au complexe **5**, la première bande d'absorption du complexe **5** centrée à 425 nm est attribuée au transfert de charge du métal vers le ligand phénylbipyridine (MLCT, $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*$) et la seconde bande d'absorption centrée sur 475 nm est attribuée au transfert de charge interligand du ligand éthylénique (L') vers le ligand phénylbipyridine (L'LCT, $\pi(\text{C}\equiv\text{C}) \rightarrow \pi^*$).^{8,31,37}

4.2. Spectre d'émission.

Le spectre d'émission du complexe **5** a été réalisé dans l'acétonitrile dégazé à température ambiante. Nous observons une faible émission à 550 nm ($\phi = 0,003$, en prenant $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ comme standard) dont nous n'avons pas pu mesurer la durée de vie. A basse température dans un verre organique (77 K, EtOH/MeOH, 4/1) aucune émission n'est observée.

Ce comportement en émission est connu pour les complexes de platine (II) ayant un ligand acétylénique un groupement électrodonneur ($-\text{NR}_2$ ou $-\text{OR}$). Par exemple les complexes **B** et **C** sont respectivement peu et pas émissifs (Tableau 3).^{8,31}

Complexe	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ (τ/ns ; ϕ)
$[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ A	582 (0,4 ; 0,04)
$[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ B	630 ($\leq 0,1$; $\leq 10^{-3}$)
$[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-aza-4-crown-15}$ C	non émissif

Tableau 3 : Caractéristiques d'émission des complexes A, B et C.

Lorsqu'on irradie le complexe dans les bandes de basses énergies (MLCT ou L'LCT), une lacune électronique est générée au niveau de la HOMO. Cette lacune va être comblée par un transfert d'électron (PET) intramoléculaire émanant de l'hétéroatome.^{5,7,8} Ainsi, l'état excité se trouve piégé et un retour à l'état fondamental par des voies radiatives n'est pas possible. Nous pouvons citer une autre approche qui consiste à considérer que l'irradiation dans la bande d'absorption $^1\text{MLCT}$ va provoquer une lacune dans la HOMO qui va être comblée par mésomérie comme le montre le Schéma 18.^{37,38} Ce phénomène va provoquer un changement d'hybridation de nombreux carbones provoquant de très fortes distorsions au sein du complexe. Ainsi, les complexes retournent à leur état fondamental par des processus non radiatifs.

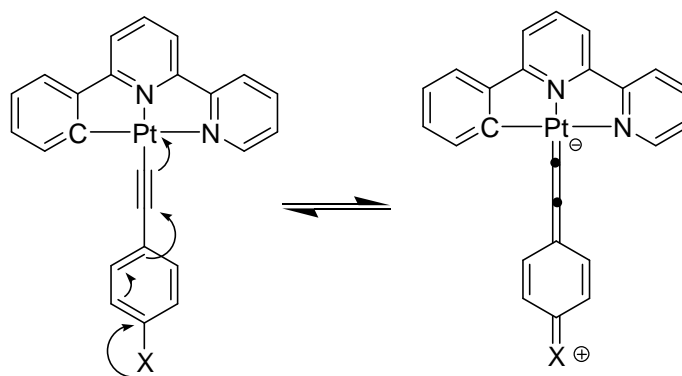


Schéma 18 : Formule limite du déplacement électronique à l'état excité.

5. Etude des propriétés complexantes du complexe 5.

Au cours de cette thèse, les études que nous avons réalisées ont été effectuées selon deux séquences : la première consiste à ajouter une quantité importante de cations métalliques (50 ou 100 équivalents par rapport au récepteur) sur une solution diluée du complexe, dont la concentration est connue, afin de déterminer le ou les cations auxquels la sonde étudiée est sensible. Ensuite, une étude plus fine est réalisée pour ce ou ces cations afin d'établir une échelle de sensibilité qui se traduit par une constante de stabilité (K_s). Nous avons utilisé le logiciel Specfit 32[®] afin de déterminer à partir des spectres UV-visible et d'émission les constantes de stabilité ainsi que les stœchiométries des systèmes formés.

De plus, nous avons étudié le comportement par spectrométrie d'absorption du complexe en présence de 50 ou 100 équivalents de cations alcalino-terreux (Mg^{2+} , Ca^{2+} et Ba^{2+}) et de métaux de transition (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} et Cd^{2+}). Ces cations ont été ajoutés en solutions concentrées de sels de perchlorate dans l'acétonitrile. Les titrations ont été réalisées par ajout progressif du cation en solution, avec un pas allant d'un à dix équivalents. Nous nous sommes intéressés au domaine spectral 300-600 nm, où se situent les bandes d'absorption du complexe. Les études par spectrométrie d'émission sont réalisées de façon similaire.

5.1. A l'état fondamental.

Le complexe **5** a été mis successivement en présence de 50 équivalents de différents cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} et Cd^{2+}) (10^{-5} M, 298 K, CH_3CN) sous forme de sels de perchlorate afin de mettre en évidence leur coordination. Les spectres d'absorption montrent des changements significatifs (Figure 10).

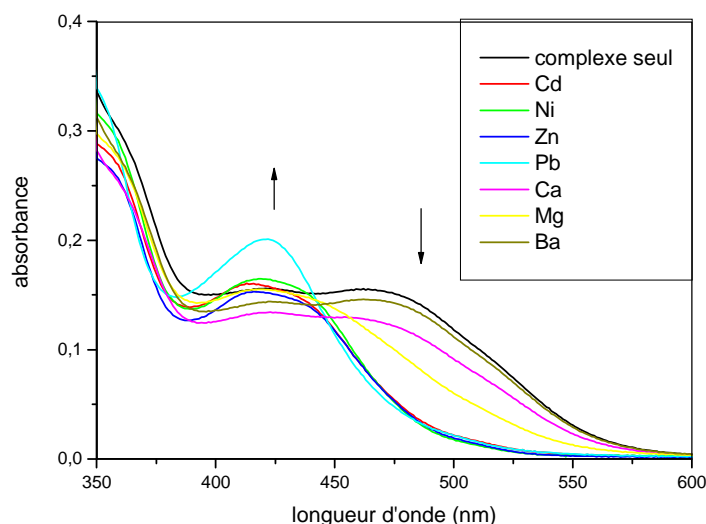


Figure 10 : Complexe 5 ($2,95 \cdot 10^{-5}$ M) avec différents cations (50 éq.) dans CH_3CN et 298 K.

Des changements forts sur le spectre d'absorption sont observés avec l'ajout de zinc (II) et de cadmium (II), ce qui est en accord avec la sélectivité du récepteur DPA. De façon inattendue, les ajouts de nickel (II) et de plomb (II) provoquent aussi de forts changements sur le spectre d'absorption. Les changements constatés sont une disparition de la bande d'absorption centrée à 475 nm et une faible augmentation, plus ou moins marquée selon les cations, de la bande d'absorption centrée à 425 nm. A l'inverse, aucun changement n'a été observé pour les autres cations (Ba^{2+} , Ca^{2+} et Mg^{2+}).

Nous avons décidé de réaliser des titrations avec les cations (Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+}) provoquant les forts changements sur le spectre d'absorption (Figure 11).

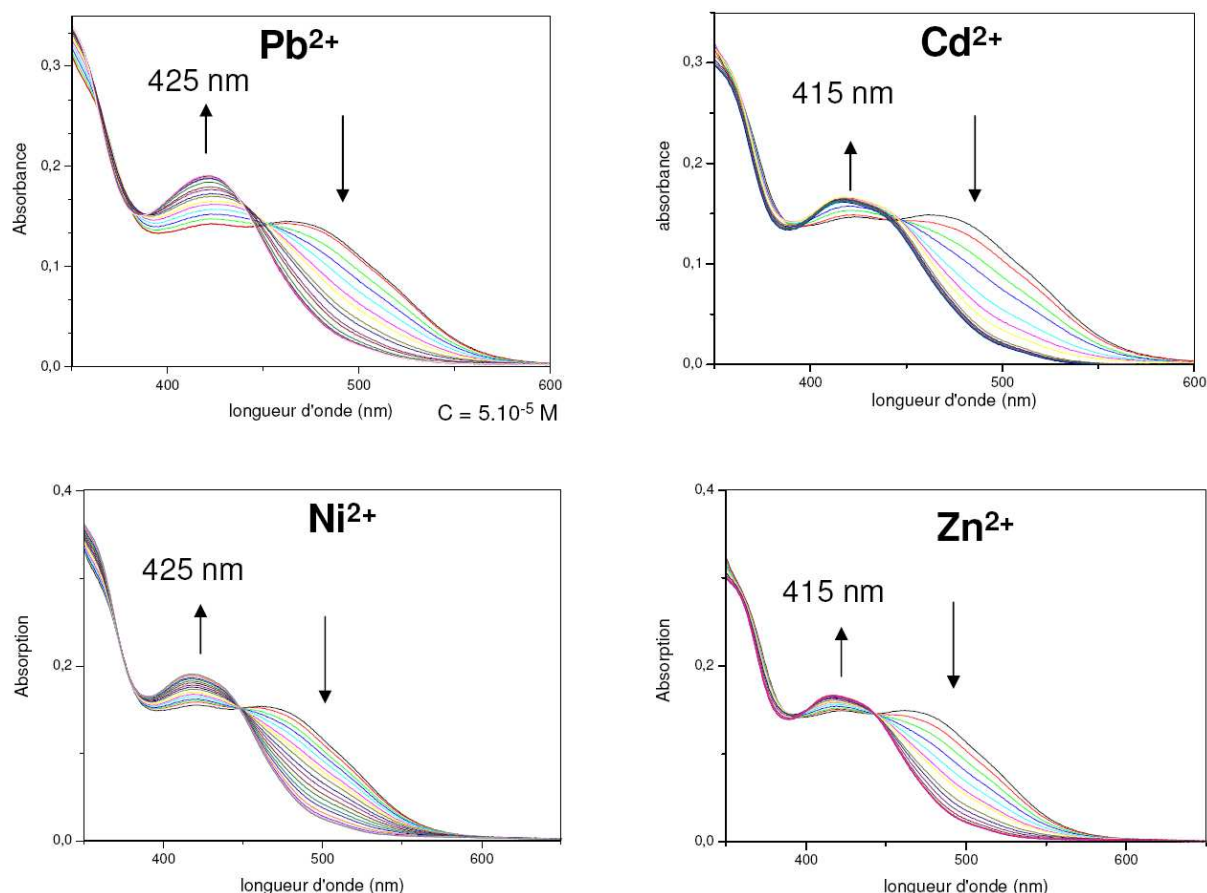


Figure 11 : Courbes de titration du complexe 5 ($2,95 \cdot 10^{-5}$ M, CH_3CN , 298 K) ajout de 1 μL (de 0 à 10 éq.) : $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, $2,25 \cdot 10^{-3}$ M ; $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$, $2,25 \cdot 10^{-3}$ M ; $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, $2,06 \cdot 10^{-3}$ M ; $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $2,30 \cdot 10^{-3}$ M.

L'ajout progressif du plomb (II), cadmium (II), nickel (II) et zinc (II) provoque la disparition de la bande de plus basse énergie centrée à 475 nm, ainsi qu'une légère augmentation de la bande d'absorption centrée à 425 nm. L'augmentation de cette dernière n'est pas identique d'un cation à l'autre en intensité et elle est fortement marquée pour le nickel (II) et le plomb (II). Les courbes d'absorption ont en commun un point isobestique à 450 nm, ce qui indique un équilibre entre deux espèces en solution ($5 + \text{M}^{2+} \rightleftharpoons [5 + \text{M}^{2+}]$).

Les constantes de stabilité obtenues pour les différents cations sont proches, de l'ordre de $\log K_s$ de 6,5 à 6,7, excepté dans le cas du nickel (II) avec lequel la constante de stabilité est plus faible ($\log K_s < 6$) (Tableau 4). Pour chacun des cations, une stœchiométrie récepteur : substrat de 1 : 1 a été trouvée.

Cation	$\log (K_s^{\text{Abs}})$	R : S
Pb^{2+}	$6,7 \pm 0,3$	1 : 1
Zn^{2+}	$6,7 \pm 0,5$	1 : 1
Cd^{2+}	$6,5 \pm 0,4$	1 : 1
Ni^{2+}	$5,7 \pm 0,1$	1 : 1

Tableau 4 : Constantes d'association obtenues par spectrométrie d'absorption calculées par Specfit®. R : S, stoechiométrie récepteur : substrat.

Les changements observés sont à mettre en relation avec l'engagement du doublet non liant de l'atome d'azote de l'amine ternaire dans la coordination du cation. Ainsi, nous pouvons émettre l'hypothèse que l'alcyne n'est plus enrichi en électron et que, par conséquent, la bande de transfert de charge inter-ligand L'LCT se superpose à la bande d'absorption $^1\text{MLCT}$ initialement peu perturbée.

5.2. A l'état excité.

Nous avons décidé de réaliser des titrations en luminescence avec le plomb (II), le nickel (II), le zinc (II) et le cadmium (II). Les expériences sont effectuées en milieu dégazé dans l'acétonitrile ($C = 10^{-5}$ M, 298 K) et la longueur d'onde d'excitation a été fixée au point isosbestique (450 nm). Il est à noter que les autres cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} et Ba^{2+}) ne provoquent aucun changement sur le spectre d'émission en accord avec ce qui a été observé en spectrométrie d'absorption.

L'ajout progressif de cation provoque une augmentation de la luminescence, plus ou moins marquée, dans le cas du plomb (II), du zinc (II) et du cadmium (II) (Figure 12). Cette augmentation s'accompagne d'un déplacement vers le rouge de la longueur d'onde d'émission de 550 nm à 595 nm. Les durées de vie d'émission sont comprises entre 60 ns et 70 ns et elles chutent en présence d'oxygène. A l'inverse l'ajout du nickel (II) se traduit par une diminution plus marquée de la luminescence. Nous n'avons pas d'explication satisfaisante à ce comportement spécifique. Nous pouvons envisager que l'inhibition serait liée à un niveau orbitalaire propre au nickel (II), apte à piéger l'émission par transfert d'électron (oxydant ou réducteur). Par ailleurs, il est connu que le nickel (II) inhibe la luminescence.^{12,39}

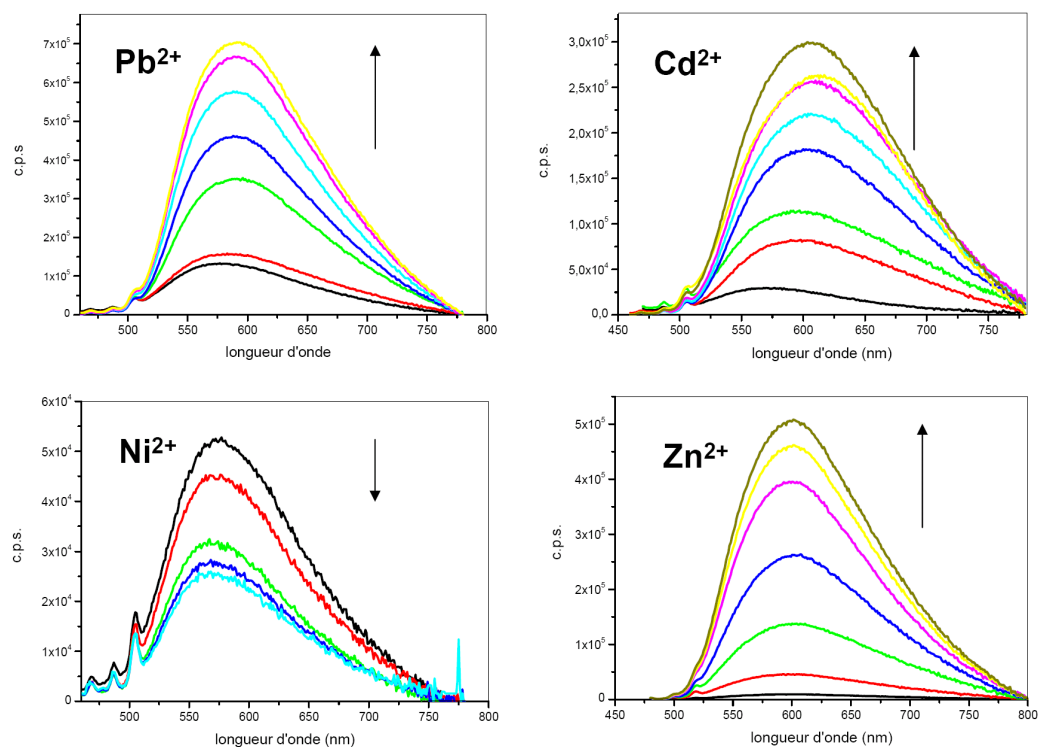


Figure 12 : Courbes de titration par spectrométrie d'émission du complexe 5 (2.10^{-5} M, 298 K), $\lambda_{exc} = 450$ nm, ajout de 10 μ L de la solution de cation. $Pb(ClO_4)_2$, $7,8.10^{-3}$ M ; $Cd(ClO_4)_2$, $8,28.10^{-3}$ M ; $Ni(ClO_4)_2$, $6,6.10^{-3}$ M ; $Zn(ClO_4)_2$, $2,16.10^{-2}$ M.

Des constantes d'association ont été calculées pour le plomb (II), le zinc (II) et le cadmium (II) (Tableau 5) ; elles sont deux fois moins importantes que celles obtenues en absorption. Dans le cas du nickel, le calcul de la constante d'association n'a pas abouti.

Cation	$\log K_s^{em}$	$\log K_s^{Abs}$	R : S	λ_{em} (nm)	ϕ^*	τ (ns)
5	-	-	-	550	0,003	n.d
Pb^{2+}	$3,2 \pm 0,3$	$6,7 \pm 0,3$	1 : 1	595	0,02	60
Zn^{2+}	$2,8 \pm 0,2$	$6,7 \pm 0,5$	1 : 1	597	0,02	70
Cd^{2+}	$3,6 \pm 0,1$	$6,5 \pm 0,4$	1 : 1	593	0,01	60
Ni^{2+}	n.d.	$5,7 \pm 0,1$	n.d.	550	0,001	n.d

Tableau 5 : Constantes de stabilité calculées par specfit[®]. $\lambda_{exc} = 450$ nm, R : S, stœchiométrie sonde substrat. *Standart : $Ru(bpy)_3Cl_2$, n.d. = non déterminé .

Il nous a semblé intéressant de comparer ces résultats avec ceux établis par d'autres groupes pour les complexes **C** et **D** ayant un atome d'azote en *para* de l'éthynyle (Schéma 19).^{7,8} Ces complexes ont des spectres d'absorption et d'émission similaire au complexe **5**.



96

Fort de ces exemples, nous pouvons émettre une hypothèse qui tient compte de la nature de l'état excité et de l'équilibre dynamique de complexation entre deux espèces : $5^* + M^{2+} \rightleftharpoons [5^* + M^{2+}]$. En effet, l'amine ternaire favorise un état excité de plus basse énergie de type L'LCT avec une HOMO ayant une forte contribution des électrons π du fragment $\sim C \equiv C \sim$.⁴⁰ Par conséquent, à l'état excité la partie acétylénique est appauvrie en électron et l'amine voit sa densité électronique diminuée. Elle est donc beaucoup moins active à la coordination et il en résulte une baisse de la constante de stabilité et une éjection du cation à l'état excité. Dans le cas du complexe **C**, le magnésium (II) (oxophile) est coordonné par les cinq hétéroatomes de l'aza-15-crown-5 (contre trois dans le cas du complexe **5**). Par conséquent, nous pouvons supposer que la coordination des cations est répartie entre les atomes d'oxygène et l'atome d'azote, ce qui résulte en une situation défavorable à l'éjection du cation lors du passage à l'état excité où seul la densité électronique de l'atome d'azote est affaiblie. Par conséquent, aucune baisse de la constante de stabilité n'est attendue, ce qui est en accord avec l'expérience.

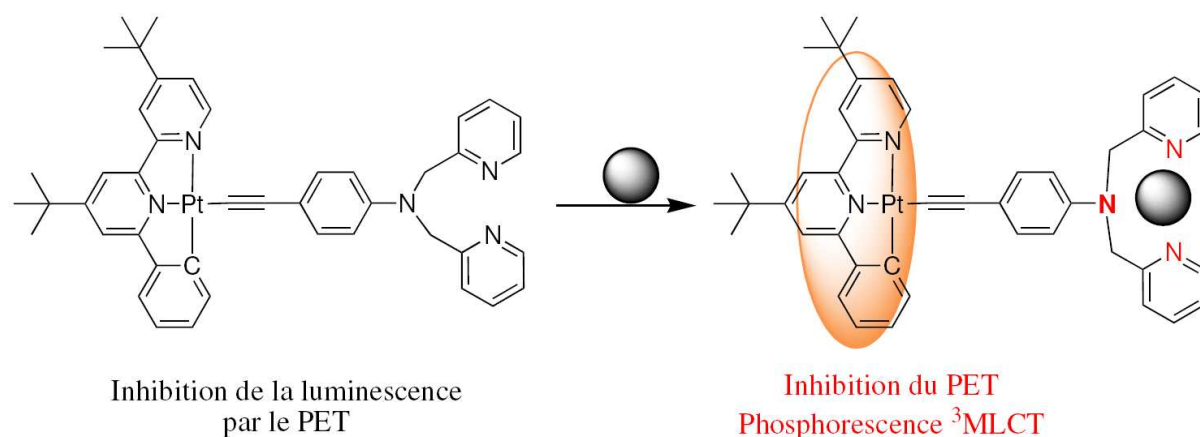


Figure 13 : Effet de la coordination.

6. Conclusion.

Nous avons synthétisé un complexe original de platine (II) à ligand phénylbipyridine et éthylnyldipicolylaniline (DPA) qui a été caractérisé par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C , analyse élémentaire et par spectrométrie de masse haute résolution.

La présence du groupe amino provoque un déplacement de la bande d'absorption du transfert de charge interligand vers les basses énergies. Le groupement amino rend le complexe peu émissif du fait qu'il permet l'existence d'un transfert d'électron photoinduit (PET) piégeant l'état excité (effet « off »).

Ce complexe a montré être apte à la coordination de cations de métaux de transition qui sont le nickel (II), le zinc (II), le plomb (II) et le cadmium (II). La coordination de ces cations provoque un déplacement vers le bleu de la bande d'absorption L'LCT qui se superpose à la bande d'absorption MLCT.

Pour trois de ces cations, zinc (II), plomb (II) et cadmium (II), il a été montré que la coordination au niveau du récepteur DPA provoquait l'exaltation de la luminescence (effet « on ») par l'engagement du doublet non liant de l'atome d'azote dans la coordination du cation, bloquant ainsi le processus de PET. Les constantes de stabilité en émission sont plus faibles que celles obtenues en absorption. Ceci tend à montrer que l'état excité du complexe a moins d'affinité pour la coordination des cations précités. Ceci peut s'expliquer par la nature de l'état excité qui appauvrit en densité électronique le récepteur.

L'obtention d'un système luminescent « off-on » en présence de cations est avantageux pour la conception de sondes luminescentes. Ce système est phosphorescent, avec des durées de vie longues, autre élément appréciable, puisque de nombreux systèmes de détection privilégient à présent cette approche. Cependant, le système choisi ne permet pas d'atteindre une bonne sélectivité, du fait de l'aptitude du récepteur dipicolylaniline à coordonner différents cations métalliques. Des études en compétition peuvent être envisagées.

Les chapitres suivants ont permis de répondre plus favorablement à cette exigence d'une meilleure sélectivité par la construction de récepteurs sélectifs.

Références bibliographiques:

- (1) Atilgan, S.; Ozdemir, T.; Akkaya, E. U. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4065-4067.
- (2) Hazell, A.; McKenzie, C. J.; Nielsen, L. P. *Polyhedron* **2000**, *19*, 1333-1338.
- (3) Qi, X.; Kim, S. K.; Han, S. J.; Xu, L.; Jee, A. Y.; Kim, H. N.; Lee, C.; Kim, Y.; Lee, M.; Kim, S.-J.; Yoon, J. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 261-264.
- (4) Xu, Z.; Qian, X.; Cui, J.; Zhang, R. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 10117-10122.
- (5) Valeur, B. *Fluorescence moléculaire*; De Boeck Larrier s. a., **2004**.
- (6) Li, M.-J.; Ko, C.-C.; Duan, G.-P.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Organometallics* **2007**, *26*, 6091-6098.
- (7) Tang, W.-S.; Lu, X.-X.; Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2714-2720.
- (8) Yang, Q.-Z.; Wu, L.-Z.; Zhang, H.; Chen, B.; Wu, Z.-X.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5195-5197.
- (9) Burdette, S. C.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6816-6823.
- (10) Guo, Z.; Zhao, P.; Zhu, W.; Huang, X.; Xie, Y.; Tian, H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7047-7053.
- (11) Louie, M.-W.; Liu, H.-W.; Lam, M. H.-C.; Lau, T.-C.; Lo, K. K.-W. *Organometallics* **2009**, *28*, 4297-4307.
- (12) Peng, X.; Du, J.; Fan, J.; Wang, J.; Y., W.; Zhao, J.; Sun, S.; Xu, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *129*, 1500-1501.
- (13) Routasalo, T.; Helaja, J.; Kavakka, J.; Koskinen, A. M. P. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 3190-3199.
- (14) Takebayashi, S.; Shinkai, S.; Ikeda, M.; Takeuchi, M. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 493-499.
- (15) Huang, X.; Guo, Z.; Zhu, W.; Xie, Y.; Tian, H. *Chem. Comm.* **2008**, 5143-5145.
- (16) Kwon, J. Y.; Jang, Y. J.; Lee, Y. J.; Kim, K. M.; Seo, M. S.; Nam, W.; Yoon, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10107-10111.
- (17) Kim, S. Y.; Hong, J.-I. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2822-2824.
- (18) Hagihara, N.; Sonogashira, K.; Yatake, T.; Tohda, Y.; Takahashi, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 291 - 292.
- (19) Yam, V. W.-W.; Tang, R. P. L.; Wong, K. M. C.; Cheung, K. K. *Organometallics* **2001**, *20*, 4476-4482.
- (20) Goodman, M. S.; Hamilton, A. D.; Weiss, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8447-8455.
- (21) Garnett, J. L.; West, J. C. *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 129-142.
- (22) Lewis, J. D.; Moore, J. N. *Dalton Trans.* **2004**, 1376-1385.
- (23) Martinez, V.; Blais, J.-C.; Bravic, G.; Astruc, D. *Organometallics* **2004**, *23*, 861.
- (24) Corey, E. J.; Fuchs, P. L. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 3769-3772.
- (25) Gibtner, T.; Hampel, F.; J.-P. Gisselbrecht; Hirsch, A. *Chem. Eur. J.* **2002**, *68*, 408-432.
- (26) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Rio, Y.; Ceroni, P.; Vicinelli, V.; Welter, R.; Gu, T.; Saddik, M.; Holler, M.; Nierengarten, J.-F. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1627-1637.
- (27) Garnett, J. L.; Hodges, R. J.; Kenyon, R. S.; Long, M. A. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1979**, 885 - 890.
- (28) Hodges, R. J.; Garnett, J. L. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 1673-1682.
- (29) Hodges, R. J.; Webster, D. E.; Wells, P. B. *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3230 - 3238.
- (30) James, S. L.; Younus, M.; Raithby, P. R.; Lewis, J. *Organomet. Chem.* **1997**, *543*, 233-235.
- (31) Lu, W.; Mi, B. X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C. M.; Zhu, N.; Lee, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958-4971.

- (32) Sonogashira, K.; Takahashi, S.; Hagihara, N. *Macromolecules* **1977**, *10*, 879-880.
- (33) Gagnfi, R. R.; Kreh, R. P.; Dodge, J. A.; Marsh, R. E.; McCool, M. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 254-261.
- (34) Choi, K.-Y.; Kim, B.-R.; Ko, J. *J. Chem. Crystallogr.* **2007**, *37*, 847-852.
- (35) Lee, S.-T.; Craig, D. C.; Colbran, S. B. *Polyhedron* **2009**, *28*, 1097-1102.
- (36) Maiti, D.; Lucas, H. R.; Sarjeant, A. A. N.; Karlin, K. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6998-6999.
- (37) Clark, M. L.; Diring, S.; Retailleau, P.; McMillin, David R.; Ziessel, R. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7168-7179.
- (38) Han, X.; Wu, L.-Z.; Si, G.; Pan, J.; Yang, Q.-Z.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1231-1239.
- (39) Zheng, Y.; Orbulescu, J.; Ji, X.; Andreopoulos, F. M.; Pham, S. M.; Leblanc, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2680-2686.
- (40) Zhou, X.; Zhang, H.-X.; Pan, Q.-J.; Xia, B.-H.; Tang, A.-C. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8809-8818.

PARTIE EXPERIMENTALE

Généralités :

Les produits commerciaux utilisés proviennent pour la plupart des sociétés Acros, Aldrich, Lancaster et Fluka et sont utilisés sans purification préalable.

Les solvants, lorsqu'ils ne sont pas utilisés tels quels, ont été séchés et distillés sous argon suivant les méthodes usuelles :

- éther diéthylique (Et_2O), toluène (C_7H_8) et tétrahydrofurane (THF) sur sodium / benzophénone ;
- pentane, triéthylamine (Et_3N), diisopropylamine et diméthylformamide (DMF) sur hydrure de calcium (CaH_2) ;
- méthanol et éthanol sur magnésium ;
- chloroforme (CHCl_3), dichlorométhane (CH_2Cl_2) et tétrachlorure de carbone (CCl_4) sur pentoxyde de phosphore (P_2O_5) ;
- oxyde de trichlorophosphine (POCl_3) est distillé avant utilisation.

Caractérisation et purification des produits :

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectromètres employés sont les suivants :

- spectromètre BRUKER AVANCE 500 avec sonde triple TBI multinoyaux 5 mm (500 MHz pour le proton et 125 MHz pour le carbone 13) du Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO) ;
- spectromètre BRUKER AVANCE 300 avec sonde triple TBI multinoyaux 5 mm (300 MHz pour le proton et 75 MHz pour le carbone 13) du Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO) ;
- spectromètre BRUKER AVANCE 300 avec passeur d'échantillons et sonde BBO ATMA multinoyaux automatiquement accordable (300 MHz pour le proton et 75 MHz pour le carbone 13) du Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO) ;
- spectromètre BRUKER AVANCE 200 avec passeur d'échantillons et sonde multinoyaux (200 MHz pour le proton et 75 MHz pour le carbone 13).

Spectrométrie de masse haute résolution

Les spectromètres utilisés au Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO) sont :

- spectromètre Varian MAT 311 avec source à Impact Electronique (EI) et chambre de collision : spectres CAD-MIKE ;

- spectromètre MS/MS Micromass ZABSpecTOF avec sources à Impact Electronique (EI), Ionisation Chimique (EI), Fast Atom Bombardment (FAB), Electrospray, Ionisation Chimique à Pression Atmosphérique (APCI), Désorption par effet de Champ (FD) et analyseur orthogonal à Temps de Vol en MS/MS.

Analyse élémentaire :

Le microanalyseur employé au CRMPO est un FLASH EA1112 CHNS/O de Thermofinnigan.

Spectrométrie UV-Visible :

Le spectromètre utilisé est un Cary 5000 UV-Vis-NIR avec des cuves en quartz de 1 mL et d'un chemin optique de 1 cm.

Spectrométrie de luminescence :

Les spectromètres utilisés ont été :

- spectromètre Jobin Yvon FluoroMax-2 avec photomultiplicateur Hamamatsu R928
- spectromètre QuantaMaster™ QM-3
- les durées de vie de fluorescence et de phosphorescence ont été mesurées par TCSPC avec une excitation à 374 nm avec un laser pulsé à diode EPL-375. Le détecteur était de type Peltiercooled R928 PMT. Les durées de vie supérieures à 5 µs ont été obtenues par l'utilisation d'une lampe à xénon pulsé équipée d'un monochromateur.

Calculs des constantes d'association k_s

Pour un récepteur et un cation donnés, l'ajustement des données de spectrophotométrie, obtenues à partir d'expériences à concentrations connues en récepteur et en substrat, permet de déterminer la ou les constantes de stabilité (K_s) du ou des adduits donnés.

Dans un premier temps, nous prendrons le cas d'un équilibre simple d'une étude en absorption UV-visible, décrit comme suit :

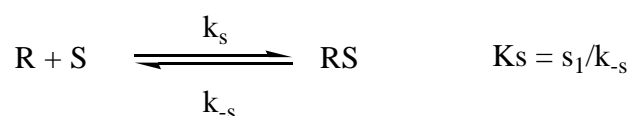


Schéma 1 : Equilibre simple entre un récepteur (R) et un substrat (S).

Dans ce modèle, R représente le récepteur, S le substrat et RS l'adduit formé. La constante d'équilibre de la réaction (K_s) correspond au rapport entre la constante de vitesse dans le sens direct (k_s) et celle de sens inverse (k_{-s}). L'équation de consommation du récepteur s'écrit :

$$(1) \quad -d[R]/dt = k_s.[R].[S] - k_{-s}[RS]$$

A l'équilibre, $-d[R]/dt = 0$, et on a alors :

$$(2) \quad k_s.[R]_{\text{éq}}.[S]_{\text{éq}} - k_{-s}[RS]_{\text{éq}} = K_s.[R]_{\text{éq}}.[S]_{\text{éq}} - [RS]_{\text{éq}} = 0$$

Les concentrations du récepteur et du substrat à l'équilibre sont déduites des équation de conversion de la matière :

$$(3) \quad [R]_{\text{éq}} = [R]_0 - [RS]_{\text{éq}}$$

$$(4) \quad [S]_{\text{éq}} = [S]_0 - [RS]_{\text{éq}}$$

Dans ces équations, $[R]_0$ et $[S]_0$ correspondent aux concentrations connues initiales du récepteur et du substrat. Pour des additions variables du substrats à une solution mère de récepteur, $[R]_0$ est la même quelle que soit la quantité de substrat ajoutée alors que $[R]_0$ est variable.

Dans un premier temps, la valeur de la constante K_s est fixée de façon arbitraire et évoluera au cours de l'optimisation ultérieure du calcul. La seule inconnue est donc la concentration de l'espèce formée $[RS]_{\text{éq}}$.

Les relations (2), (3) et (4) donnent :

$$(5) \quad K_s.([R]_0 - [RS]_{\text{éq}}).([S]_0 - [RS]_{\text{éq}}) - [RS]_{\text{éq}} = 0$$

La résolution de cette équation du second degré en $[RS]_{\text{éq}}$ permet d'obtenir la concentration de l'espèce HG à l'équilibre pour l'ensemble des valeurs $[R]_0$ considérées. Les concentrations $[R]_{\text{éq}}$ et $[S]_{\text{éq}}$ sont déduites des relations (3) et (4).

A chaque longueur d'onde, et pour chaque valeur de $[S]_0$, l'absorbance totale de la solution peut être recalculée grâce à la loi de Beer-Lambert. Dans le cas où le substrat n'absorbe pas en UV-visible :

$$(6) \quad A(\lambda) = l.(\epsilon_{(R(\lambda))}.[R]_{\text{éq}} + \epsilon_{RS(\lambda)}.[RS]_{\text{éq}})$$

l représente la longueur du trajet optique à travers la solution étudiée. Le coefficient d'extinction molaire $\epsilon_{R(\lambda)}$ est connu (spectre du récepteur seul) mais celui du système, $\epsilon_{HG(\lambda)}$, formé ne l'est pas. Il est donc fixé arbitrairement dans un premier temps. L'application de la relation (6) permet d'obtenir une valeur théorique de l'absorbance totale de la solution, fonction des paramètres K_s et $\epsilon_{RS(\lambda)}$, pour l'ensemble des valeurs $[S]_0$ considérées.

L'ajustement numérique par la méthode des moindres carrés consiste à minimiser l'erreur entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées. Cette erreur est exprimée selon la relation (7) :

$$(7) \quad \text{Erreur} = 1/N \cdot \sum (A_{\text{calc}} - A_{\text{exp}})^2$$

N est le nombre total de points de mesures, *i.e.* le produit du nombre de concentration $[S]_0$ utilisées et le nombre de longueurs d'ondes utilisées.

L'ajustement se fait de manière itérative, par modification progressive des paramètres K_s et ϵ_{RS} à chaque longueur d'onde considérée, pour l'ensemble des points expérimentaux, grâce à un algorithme d'optimisation non linéaire multidimensionnelle.

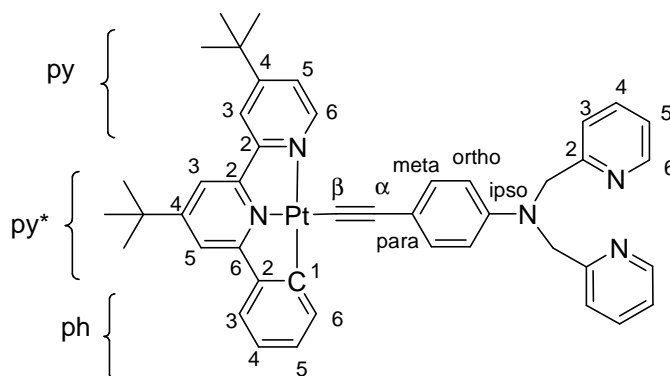
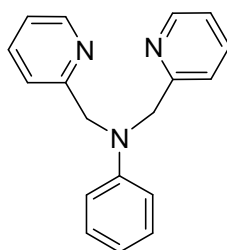
Outre la constante d'équilibre et les coefficients d'extinction molaire, ce traitement numérique permet de déterminer les profils de concentration des différentes espèces en fonction de la concentration de substrat.

Pour des équilibres multiples, *i.e.* pour des stœchiométries récepteur / substrat différentes de 1 : 1, chaque équilibre donne lieu à des relations analogues à (2) et (5) et les équations de conservation de la matière incluent toutes les espèces formées, avec les coefficients stœchiométriques correspondants. Le nombre d'inconnues est alors égal au nombre de systèmes récepteur / substrat considéré. L'expression (6) de l'absorbance est également généralisée, incluant autant d'inconnues que de systèmes formés absorbant en UV-visible. Le principe d'optimisation reste le même.

Durant ma thèse, nous avons utilisé le logiciel Specfit[®] afin de déterminer à partir des spectre UV-visible les constantes de stabilité ainsi que les stœchiométries des système étudiés.

Nomenclature :

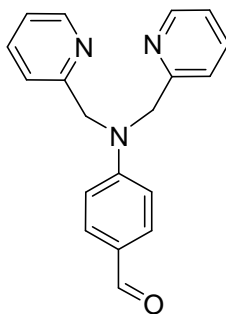
Les attributions en RMN sont basées sur cette numérotation sauf mention contraire.

**Dipicolylaniline (DPA, 1)**

$C_{18}H_{17}N_3$ (275,348)

Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte, l'hydrochlorure de 2-(chlorométhyl)pyridine (6,288 g, 38,33 mmol, 2,1 éq.) est mis en solution dans de l'eau distillée (3 mL). A cette solution, est ajoutée de la soude (5 N, 8 mL) suivie par l'aniline (1,7 g, 18,26 mmol, 1 éq.) au goutte à goutte. Le milieu réactionnel est agité 15 jours en maintenant le pH entre 7 et 9 par ajout de soude (5 N). Le milieu réactionnel est extrait trois fois au dichlorométhane, la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium puis les solvants sont évaporés sous pression réduite. Une chromatographie sur gel de silice (dichlorométhane/acétate d'éthyle, de 100% à 5/5) permet d'obtenir le produit **1** sous forme d'une poudre blanche (2,35 g, 45%).

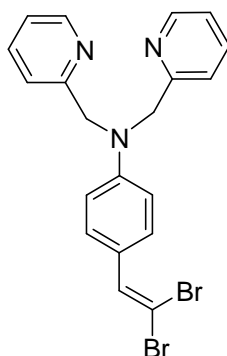
RMN 1H (200 MHz, $CDCl_3$) : 8,59 (d, 2H, H^6 , $^3J = 4,6$ Hz) ; 7,62 (dd, 2H, H^4 , $^3J = 7,7$ Hz, $^4J = 1,7$ Hz) ; 7,27 (m, 2H, H^3) ; 7,16 (m, 4H, H^5 et H^{meta}) ; 6,70 (m, 3H, H^{ortho} et H^{para}) ; 4,83 (s, 4H, CH_2).

4-(bis((pyridin-2-yl)méthyl)amino)benzaldéhyde (2)C₁₉H₁₇N₃O (303,358)

Dans un tube de Schlenk, sous argon, surmonté d'un réfrigérant, de l'oxyde de trichlorophosphine (8,2 mL, 87,13 mmol, 8 éq.) est ajouté à du diméthylformamide (11 mL, 130,70 mmol, 12 éq.) à 0°C, puis le mélange est agité 30 min. **1** (3 g, 10,90 mmol, 1 éq.) est ajouté à la solution, puis le milieu réactionnel est agité 2h à 90°C. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est jeté sur de la glace sous agitation puis la phase aqueuse est portée à pH basique par ajout d'une solution saturée de carbonate de potassium. La phase aqueuse est extraite au dichlorométhane, puis la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Une chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle/acétone, 7/3) permet d'obtenir le produit **2** sous forme d'un solide marron (2,453 g, 77%).

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) : 9,79 (s, 1H, HC(O)-) ; 8,62 (d, 2H, H₆, ³J = 6 Hz) ; 7,66 (m, 4H, H^{meta} et H³) ; 7,22 (m, 4H, H⁵ et H⁴) ; 7,67 (d, 2H, ³J = 10 Hz) ; 4,91 (s, 4H, CH₂).

4-(2,2-dibromovinyl)-N,N-bis((pyridin-2-yl)méthyl)benzèneamine (3)



$C_{20}H_{17}Br_2N_3$ (459,177)

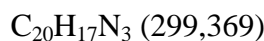
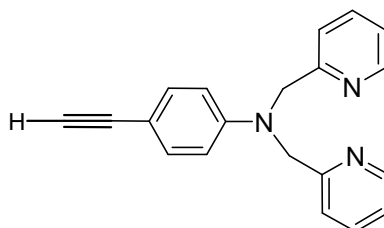
Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte, de la poudre de zinc (237 mg, 3,63 mmol, 2,2 éq.) est ajoutée à une solution de tétrabromure de carbone (1,204 g, 3,63 mmol, 2,2 éq.) dans du dichlorométhane fraîchement distillé (5 mL). Après 15 min d'agitation à $-15^{\circ}C$, une solution de triphénylphosphine (951 mg, 3,63 mmol, 2,2 éq.) dans du dichlorométhane distillé (5 mL) est additionnée par canule, puis le mélange est agité 30 min à $-15^{\circ}C$. A température ambiante, une solution de **2** (500 mg, 1,65 mmol, 1 éq.) en solution dans le dichlorométhane distillé (5 mL) est additionnée par l'intermédiaire d'une canule à la solution précédente et le milieu réactionnel est agité 2h30 à température ambiante. Le mélange réactionnel est ensuite extrait avec une solution d'acide chlorhydrique (1 N, 5 mL), puis la phase aqueuse est portée à pH basique par addition d'une solution saturée de carbonate de potassium. La phase aqueuse est extraite avec du dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Une filtration sur gel de silice (éther diéthylique/méthanol, 95/5) permet d'obtenir le produit **3** sous la forme d'une poudre blanche (480 mg, 65%).

Spectrométrie de masse haute résolution $[M^+]$ pour $[C_{20}H_{17}N_3^{79}Br]$: m/z calculé 378,06058 ; mesuré 378,0615.

Analyse élémentaire pour $[C_{20}H_{17}N_3Br_2]$: Calculée, C, 52,31% ; H, 3,73% ; N, 9,15%, trouvée, C, 52,65% ; H, 3,76% ; N, 9,15%.

RMN 1H (200 MHz, $CDCl_3$) : 8,61 (d, 2H, H^6 , $^3J = 4$ Hz) ; 7,66 (ddd, 2H, H^5 , $^3J = 6$ Hz, $^3J = 4$ Hz, $^4J = 1$ Hz) ; 7,45 (d, 2H, H^{meta} , $J = 8$ Hz) ; 7,25 (m, 5H, H^4 , H^3 et $=CH-$) ; 4,86 (s, 4H, CH_2).

RMN ^{13}C [1H] (75 MHz, $CDCl_3$) : 158,59 (C^2) ; 150,25 (C^6) ; 148,75 (C^{ipso}) ; 137,32 (C^4) ; 136,71 ($=CH-$) ; 130,28 (C^{meta}) ; 124,43 (C^{para}) ; 122,64 (C^3) ; 121,16 (C^5) ; 112,43 (C^{ortho}) ; 85,18 ($Br_2C=$) ; 57,60 (CH_2).

4-éthynyl-N,N-bis((pyridin-2-yl)méthyl)benzèneamine (4)

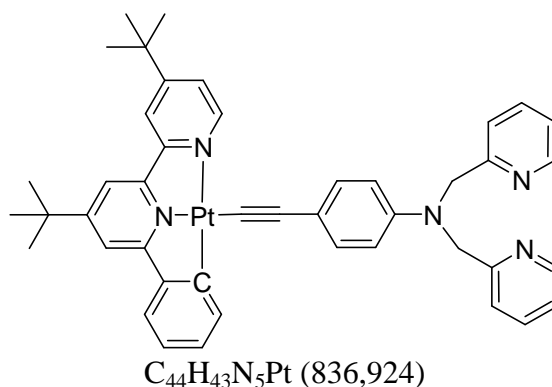
Dans un tube de Schlenk sous argon, du *n*-butyllithium (3 mL, 4,8 mmol, 2,2 éq.), à partir d'une solution 1,6 M) est additionné à une solution du composé **3** (1 g, 2,18 mmol, 1 éq.) dans du tétrahydrofurane distillé (10 mL) à -78°C. Le milieu réactionnel est agité 2h30 à une température inférieure à -10°C. La réaction est hydrolysée par ajout de saumure à basse température et est agitée jusqu'à température ambiante. La phase aqueuse est extraite par du dichlorométhane puis la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Une chromatographie sur gel de silice (éther diéthylique/pentane/méthanol de 80/19/1 à 80/17/3) permet d'obtenir le produit **4** sous la forme d'une poudre blanche (220 mg, 35%).

Spectrométrie de masse haute résolution [M^+] pour [$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3$] : m/z calculé 299,14225 ; mesuré 299,1402.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) : 8,62 (d, 2H, H^6 , $^3J = 4$ Hz) ; 7,65 (ddd, 2H, H^5 $^3J = 7,8$ Hz, $^3J = 7,7$ Hz, $^4J = 1,6$ Hz) ; 7,24 (m, 6H, H^{meta} , H^3 et H^4) ; 6,65 (d, 2H, H^{ortho} , $J = 9$ Hz) ; 4,86 (s, 4H) ; 2,96 (s, 1H).

RMN ^{13}C [^1H] (75 MHz, CDCl_3) : 158,56 (C^2) ; 150,27 (C^6) ; 148,83 (C^{ipso}) ; 137,34 (C^4) ; 133,86 (C^{meta}) ; 122,65 (C^{para}) ; 121,15 (C^3 et C^5) ; 112,62 (C^{ortho}) ; 110,50 ($-\text{C}\equiv$) ; 75,56 ($\text{H}-\text{C}\equiv$) ; 57,63 (CH_2).

[C[^]N[^]N]Pt-C≡C-DPA (5)



Dans un tube de Schlenk sous argon, du méthanolate de sodium (135 mg, 2,50 mmol, 15 éq.) est ajouté à 0°C à du méthanol anhydre (10 mL). A température ambiante, [C[^]N[^]N]PtCl (115 mg, 0,20 mmol, 1,2 éq.) et l'alcyne de DPA **4** (50 mg, 0,17 mmol, 1 éq.) sont ajoutés à la solution. Après 48h sous agitation, de la saumure est ajoutée et la phase aqueuse est extraite au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et les solvants sont évaporés. Après chromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH, de 100% à 95/5), le produit est obtenu sous la forme d'un solide rouge d'aspect huileux (25%).

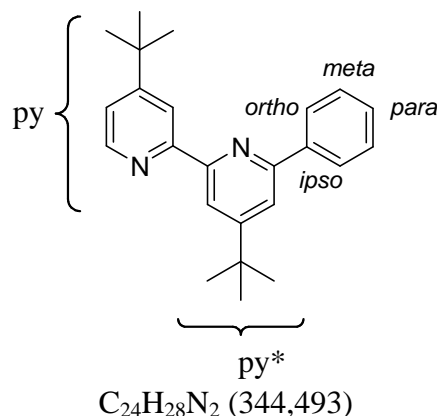
Spectrométrie de masse haute résolution [M⁺] pour [C₄₄H₄₃N₅Pt+Na]: m/z calculé 858,30430 ; mesuré 858,3026.

Analyse élémentaire pour [C₄₄ H₄₃ N₅ Pt, H₂O, (CH₂Cl₂)_{1/2}] : Calculée, C, 59,56% ; H, 5,17% ; N, 7,80%, trouvée, C, 59,64% ; H, 4,96% ; N, 7,85%.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 9,15 (d, 1H, ³J = 5,7 Hz, H^{6py}) ; 8,61 (m, 2H, H⁶) ; 8,04 (dd, 1H, ³J = 7,5 Hz, ⁴J = 1,1 Hz, H^{6ph}) ; 7,82 (d, 1H, ⁴J = 1,7 Hz, H^{3py}) ; 7,65 (ddd, 2H, ³J = 7,7 Hz, ⁴J = 1,8 Hz, H⁴) ; 7,59 (d, 1H, ⁴J = 1,3 Hz, H^{3py*}) ; 7,57 (d, 1H, ⁴J = 1,3 Hz, H^{5py*}) ; 7,54 (dd, 1H, ³J = 5,7 Hz, ⁴J = 1,9 Hz, H^{5py}) ; 7,41 (m, 3H, H^{meta} et H^{3ph}) ; 7,31 (m, 2H, H³) ; 7,19 (m, 2H, H⁵) ; 7,16 (ddd, 1H, ³J = 7,4 Hz, ⁴J = 1,4 Hz, H^{4ph}) ; 7,06 (ddd, 1H, ³J = 7,4 Hz, ⁴J = 1,3 Hz, H^{5ph}) ; 6,66 (m, 2H, H^{ortho}) ; 4,85 (s, 2H, CH₂) ; 1,46 (s, 9H, *t*-Bupy) ; 1,44 (s, 9H, *t*-Bupy*).

RMN ¹³C [1H] (75 MHz, CDCl₃) : 165,27 (C^{6py*}) ; 163,29 (C^{4py}) ; 163,15 (C^{4py*}) ; 159,06 (C²) ; 158,15 (C^{2py}) ; 154,40 (C^{2py*}) ; 151,56 (C^{6py}) ; 149,63 (C⁶) ; 147,05 (C^{2ph}) ; 145,70 (C^{ipso}) ; 142,68 (C^{1ph}) ; 138,72 (C^{6ph}) ; 136,83 (C⁴) ; 132,83 (C^{para} et C^{4ph}) ; 124,42 (C^{5py}) ; 124,01 (C^{3ph}) ; 123,33 (C^{5ph}) ; 121,98 (C⁵) ; 120,98 (C³) ; 118,96 (C^{3py}) ; 115,40 (C^{3py*}) ; 114,31 (C^{5py*}) ; 112,30 (C^{ortho}) ; 112,26 (C^β) ; 106,19 (C^α) ; 57,35 (CH₂) ; 35,96 (C_{IV}^{*t*-Bupy}) ; 35,68 (C_{IV}^{*t*-Bupy*}) ; 30,56 (*t*-Bupy) ; 30,36 (*t*-Bupy*).

Phénylbipyridine (7)



Dans un ballon tricol surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, un excès de lithium métallique est mis en suspension dans 20 mL d'éther diéthylique à 0 °C. Une solution de bromobenzène (1,4 mL, 13 mmol, 1 éq.) dans 25 mL d'éther diéthylique est ajoutée goutte à goutte au moyen d'une ampoule à brome. Lorsque l'addition est terminée, l'agitation est maintenue à température ambiante pendant 18 h.

Dans un tube de Schlenk sous argon, le 4,4'-ditértbutyl-2,2'-bipyridine (850 mg, 3,2 mmol, 1 éq.) est dissout dans 25 mL de toluène, la solution de phényllithium dans l'éther diéthylique précédemment préparée est ajoutée goutte à goutte, la température ne doit pas dépasser 30°C. Le milieu réactionnel prend une couleur rouge sang. L'agitation est maintenue pendant 15h à température ambiante. Après hydrolyse, la phase aqueuse est extraite 3 fois par du dichlorométhane (50 mL). La phase organique de couleur jaune est séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Le résidu est dissous dans 20 mL de CH_2Cl_2 et du MnO_2 (Merck) (4,15 g, 48 mmol, 15eq.) est ajouté. L'agitation est maintenue à température ambiante pendant 15h. La solution est ensuite filtrée sur célite et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (pentane / éther diéthylique 90 : 10). Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche (670 mg, 60%).

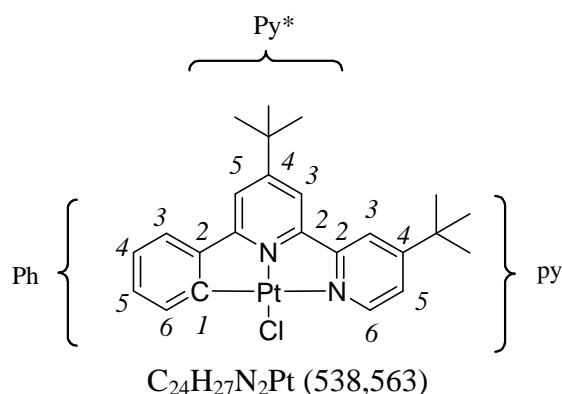
Spectrométrie de masse haute résolution $[M^+]$ pour $C_{24}H_{28}N_2$: m/z calculé 344,225249 ; mesuré 344,2283.

Analyse élémentaire pour $C_{24}H_{28}N_2$ calculée C, 83,68% ; H, 8,19% ; N, 8,13% ; trouvée C, 83,96% ; H, 8,14% ; N, 8,11%.

RMN 1H (300 MHz ; $CDCl_3$) : 8,66 (d-large, 2H, H^{3py}) ; 8,65 (d, 1H, $^3J = 5,4$ Hz, H^{6py}) ; 8,41 (d-large, 1H, H^{3py*}) ; 8,17 (m, 2H, H^{ortho}) ; 7,79 (d-large, 1H, H^{5py*}) ; 7,55 (m, 2H, *meta* Ph) ; 7,46 (m, 1H, H^{para}) ; 7,35 (dd, 1H, $^3J = 5,17$ Hz, $^4J = 1,8$ Hz, H^{5py}) ; 1,47 (s, 9H, *t*-Bu*) ; 1,44 (s, 9H, *t*-Bu).

RMN ^{13}C [^1H] (75,4 MHz ; CDCl_3) : 161,8 (C^{4py^*}) ; 161,0 ($\text{C}^{4\text{py}}$) ; 156,6 ($\text{C}^{2\text{py}}$) ; 156,5 (C^{6py^*}) ; 156,0 (C^{2py^*}) ; 148,8 ($\text{C}^{6\text{py}}$) ; 140,0 (C^{ipso}) ; 128,8 (C^{para}) ; 128,7 (C^{meta}) ; 127,1 (C^{ortho}) ; 120,8 ($\text{C}^{5\text{py}}$) ; 118,6 ($\text{C}^{3\text{py}}$) ; 117,6 (C^{5py^*}) ; 116,9 (C^{3py^*}) ; 35,3 ($\text{C}_{\text{IV}}^{t\text{-Bu}^*}$) ; 35,0 ($\text{C}_{\text{IV}}^{t\text{-Bu}}$) ; 30,8 ($t\text{-Bu}^*$) ; 30,7 ($t\text{-Bu}$).

$[(N^{\wedge}N^{\wedge}C\text{-}^t\text{Bu-pbpy})\text{Pt}(\text{Cl})]$ (8**)**



Une solution de **8** (482 mg, 1,16 mmol, 1 éq.) et K_2PtCl_4 (400 mg, 1,16 mmol, 1 éq.) dans 30 mL d'un mélange acétonitrile/eau (1 : 1) est mis au reflux pendant 1 nuit. Après retour à température ambiante, la solution est filtrée sur Büchner. Après séchage du solide jaune, le produit est obtenu sous la forme d'une poudre jaune (400 mg, 60%).

RMN ^1H (300 MHz ; CDCl_3) : 9,03 (dd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 5,9$ Hz, $^3J_{\text{Pt-H}} = 12,3$ Hz, $\text{H}^{6\text{py}}$) ; 7,84 (d, 1H, $^4J = 1,5$ Hz, $\text{H}^{3\text{py}}$) ; 7,79 (dd, 1H, $^3J = 7,5$ Hz, $^4J = 0,9$ Hz, $\text{H}^{6\text{ph}}$) ; 7,62 (dd, 1H, $^3J = 5,8$ Hz, $^4J = 1,9$ Hz, $\text{H}^{5\text{py}}$) ; 7,54 (s, 2H, H^3 et H^{5py^*}) ; 7,39 (dd, 1H, $^3J = 7,6$ Hz, $^4J = 1,1$ Hz, $\text{H}^{3\text{ph}}$) ; 7,26 (dt, 1H, $^3J = 7,5$ Hz, $^4J = 1,4$ Hz, $\text{H}^{5\text{ph}}$) ; 7,10 (dt, 1H, $^3J = 7,5$ Hz, $^4J = 1,2$ Hz, $\text{H}^{4\text{ph}}$) ; 1,48 (s, 9H, $t\text{-Bu}$), 1,47 (s, 9H, $t\text{-Bu}$).

RMN ^{13}C [^1H] (CDCl_3 , 75 MHz) 166,3 (C^{6py^*}) ; 163,9 ($\text{C}^{4\text{py}}$) ; 163,1 (C^{4py^*}) ; 157,4 ($\text{C}^{2\text{py}}$) ; 154,4 (C^{2py^*}) ; 148,7 ($\text{C}^{6\text{py}}$) ; 147,1 ($\text{C}^{2\text{ph}}$) ; 142,8 ($\text{C}^{1\text{ph}}$) ; 138,72 ($\text{C}^{6\text{ph}}$) ; 132,83 ($\text{C}^{4\text{ph}}$) ; 124,42 ($\text{C}^{5\text{py}}$) ; 124,01 ($\text{C}^{3\text{ph}}$) ; 123,33 ($\text{C}^{5\text{ph}}$) ; 119,2 ($\text{C}^{3\text{py}}$) ; 115,8 (C^{5py^*}) ; 115,0 (C^{3py^*}) ; 36,1 ($\text{C}_{\text{IV}}^{t\text{-Bu}^*}$) ; 35,9 ($\text{C}_{\text{IV}}^{t\text{-Bu}}$) ; 30,7 ($t\text{-Bu}^*$) ; 30,6 ($t\text{-Bu}$).

CHAPITRE III :

Fonctionnalisation de complexes d'acétylure de platine (II)

cyclométallé par une pyridine macrocyclique.

Complexation sélective du plomb (II).

1. Introduction.

Dans le cadre de la conception d'acétylures de platine (II) luminescents pour la détection de cations de métaux de transition, nous avons introduit sur le ligand acétylénique un noyau pyridine en tant que récepteur. L'engagement de l'atome d'azote de la pyridine dans la coordination de cations métalliques doit entraîner des perturbations électroniques pouvant être relayées jusqu'au centre métallique, situé en *para* de l'atome d'azote de la pyridine, via le pont π -conjugué (Schéma 1). Ces perturbations électroniques devraient se traduire par des modifications des spectres UV-visible et de luminescence.

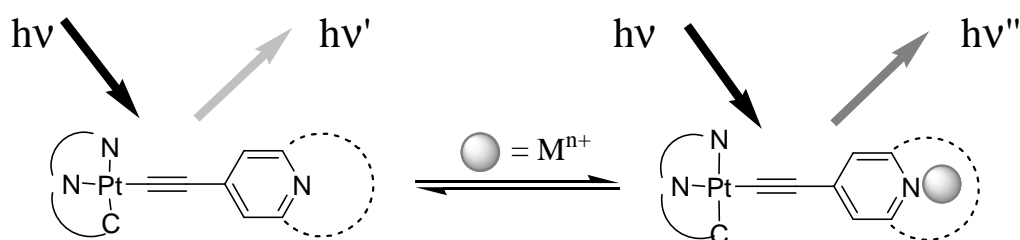


Schéma 1 : Principe de la reconnaissance d'un cation.

De façon à renforcer la complexation des cations métalliques par l'atome d'azote de la pyridine et induire un caractère plus sélectif au site de complexation, nous avons opté pour une fonctionnalisation de la pyridine par un macrocycle (Figure 1).

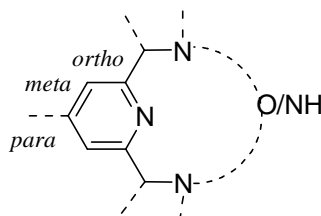
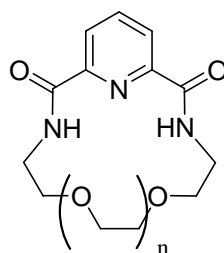


Figure 1 : structure générale des pyridines macrocycliques.

Notre intérêt s'est porté tout particulièrement sur une famille de pyridines macrocycliques incorporant des fonctions amides et éthers (Schéma 2). Ces macrocycles ont fait l'objet de publications qui montrent que la taille du macrocycle permet de discriminer les cations. En particulier, il a été montré par spectrométrie RMN ^{15}N que, pour $n = 2$, les ions de plomb (II) sont complexés au sein du macrocycle avec la participation de l'atome d'azote de la pyridine.



**Schéma 2 : Pyridine
macrocyclique n=0, 1, 2, 3.**

Dans ce chapitre, je présenterai dans un premier temps les différentes pyridines macrocycliques qui ont été envisagées en tant que récepteurs. Ensuite, je discuterai des difficultés de synthèse rencontrées. Je développerai la synthèse du complexe à ligand éthylnpyridine macrocyclique $[C^N^N]Pt-C\equiv C$ -pymac (**5**) ainsi que celle du complexe à ligand éthylnpyridine $[C^N^N]Pt-C\equiv C$ -py (**7**), composé modèle.

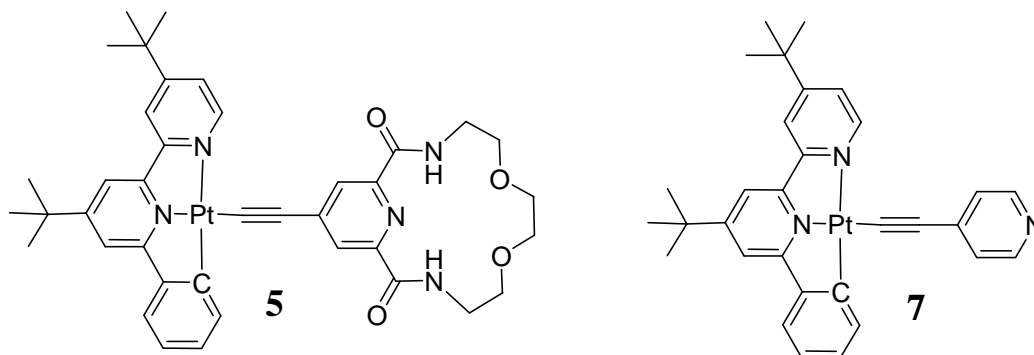


Schéma 3 : $[C^N^N]Pt-C\equiv C$ -pymac (5**) et $[C^N^N]Pt-C\equiv C$ -py (**7**).**

Après avoir discuté la caractérisation de ces complexes par spectroscopie RMN, je présenterai leurs propriétés d'absorption et d'émission. Enfin, leurs propriétés de complexation, vis-à-vis de cations de métaux de transition et de cations alcalino-terreux, seront étudiées par l'observation des modifications des propriétés optiques en absorption et émission qui en résultent.

2. Généralités sur les pyridines macrocycliques.

2.1. Trois familles pyridines macrocycliques.

Trois grands types de pyridines macrocycliques peuvent être rencontrés dans la littérature. Elles se distinguent par les fonctions mises en jeux au sein du macrocycle et ils peuvent être classés :

- polyaminopyridine (type I), où le macrocycle est constitué pour majorité de fonctions amines reliées par des chaînes aliphatiques
- aminopolyétherpyridine (type II), où le macrocycle est constitué de fonctions amines et polyéthers
- amidopolyétherpyridine (type III), où le macrocycle compte comme fonctions des amides et des éthers.

Dans cette partie, je décrirai brièvement les différents types de pyridines macrocycliques.

2.1.1. Type I : pyridines à macrocycle polyamines.

Les pyridines macrocycliques de type I (Schéma 4) possédant des fonctions amines sont principalement utilisées en tant que ligands de cations de métaux de transition et de lanthanides.¹⁻⁵ Les fortes constantes de stabilité ont permis les études par diffraction des rayons X des complexes obtenus dans la plupart des cas. D'autre part, des analogues acycliques de type I ont été réalisés en tant que copule chirale en catalyse asymétrique.⁶⁻⁸

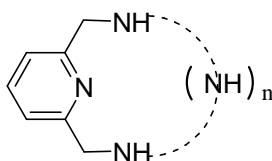


Schéma 4 : Macrocycle de type I.

La présence des amines confère au macrocycle de très bonnes constantes de stabilité dans des milieux polaires comme l'eau. Ainsi, Delgado *et al.* ont décrit une série de ligands (par exemple **A** et **B**) aptes à coordonner des cations de métaux de transition tels le cuivre (II), le nickel (II) ou encore le plomb (II) (Tableau 1).¹

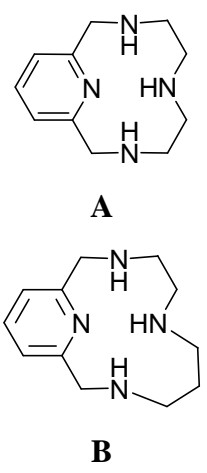
	Cation (M(NO ₃) ₂)	log Ks (A)	log Ks (B)
 <p>A</p> <p>B</p>	Mn ²⁺	8,8 ± 0,2	7,3 ± 0,1
	Fe ²⁺	12,5 ± 0,1	10,8 ± 0,2
	Ni ²⁺	17,0 ± 0,1	16,8 ± 0,3
	Cu ²⁺	20,1 ± 0,2	18,6 ± 0,3
	Zn ²⁺	14,4 ± 0,2	14,3 ± 0,2
	Cd ²⁺	12,6 ± 0,1	11,6 ± 0,1
	Pb ²⁺	15,4 ± 0,1	9,7 ± 0,8

Tableau 1 : gauche : composés A et B ; droite : constantes de stabilité obtenues dans l'eau par potentiométrie ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $I = 0,10\text{ M}$).

On remarque que les constantes de stabilité du composé **B** sont plus faibles que celles obtenues avec le composé **A**. De plus, pour chaque ligand l'évolution des constantes d'association suit la série de Irving-Williams⁹, avec une augmentation de la constante de stabilité du manganèse (II) vers le cuivre (II) ($\text{Mn} < \text{Fe} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu} > \text{Zn}$). On remarque aussi que le composé **A** a une bonne affinité pour le plomb (II).

2.1.2. Type II : pyridines à macrocycle éther-amines.

Les macrocycles de type II sont construits autour d'un noyau pyridine et sont constitués de fonctions éthers et amines (Schéma 5). Ils sont utilisés en tant que ligand de cations de métaux alcalino-terreux, de transition ou de lanthanides,^{10,11} la reconnaissance de molécules,¹² en assemblage supramoléculaire¹³ et en catalyse¹⁴⁻¹⁶.

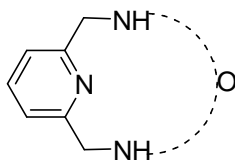


Schéma 5 : Macrocycle de type II.

La complexation de cations a été étudiée par diffraction des rayons X ou par spectroscopie RMN ^1H . Nous pouvons citer comme exemple un cryptand ayant deux pyridines dérivant des macrocycles de type II capable d'encapsuler sélectivement les ions Li^+ et Na^+ (Schéma 6).¹¹ Le calcul des constantes d'association a été réalisé par spectroscopie RMN ^1H par ajout de sels de picrate (Pic) des cations précités. Les constantes ($\log K_s$) mesurées dans le méthanol- d^4 pour le lithium (I) et le sodium (I) sont respectivement de 3,7 et 3,2.

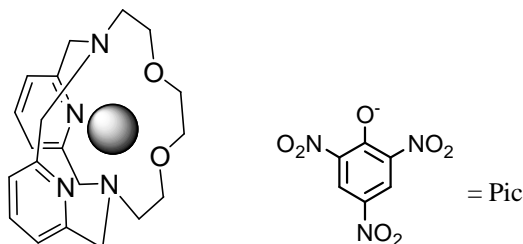


Schéma 6 : Encapsulation de cations LiPic ou NaPic.

Les macrocycles de types II sont également aptes à donner et à accepter des liaisons hydrogène, avec respectivement les amines et les fonctions éthers ainsi que l'atome d'azote de la pyridine. Ainsi, l'interaction de pyridines macrocycliques de type II chirales avec un sel de perchlorate d'ammonium de *S*-[α -(1-naphthyl)éthyle] a pu être mise en évidence par spectroscopie RMN ^1H .¹²

2.1.3. Type III : pyridines à macrocycle éther-amides.

Les pyridines macrocycliques de type III possèdent des fonctions amides et éthers au niveau du macrocycle (Schéma 7).

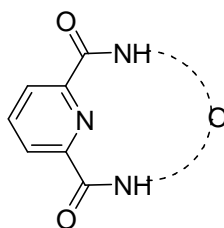
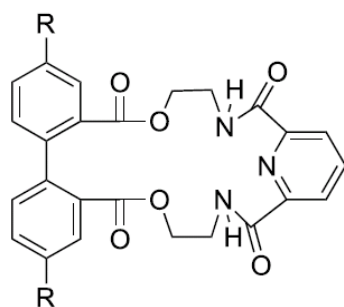


Schéma 7 : macrocycle de type III.

Les macrocycles ont des propriétés de donneur et d'accepteur de liaisons hydrogène conférées par la présence des amides (accepteur ($\text{C}=\text{O}$) et donneur ($\text{N}-\text{H}$)), des éthers (accepteur) et de l'azote de la pyridine (accepteur).¹⁷⁻²⁰ Cette capacité à donner des liaisons hydrogène permet d'utiliser les macrocycles en reconnaissance d'anions.^{21,22} Par exemple, le composé **C** permet de mettre en évidence la présence d'ions fluorures par colorimétrie (Figure 2).²²



C, R = NO₂

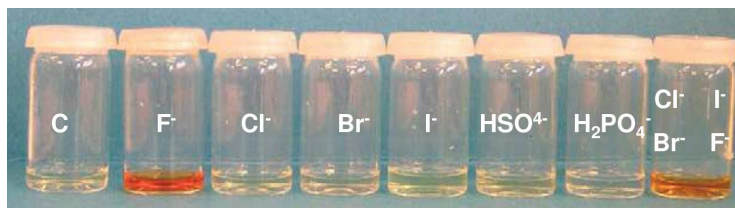


Figure 2 : Composé C, expériences colorimétriques dans l'acétonitrile (1.10^{-2} M, 298 K) en présence de différents anions et compétition entre les halogénures.

Des composés de type III plus simples aptes à coordonner à des cations alcalino-terreux (Ca^{2+}) et des cations de métaux de transition (Cd^{2+} , Pb^{2+}) ont été publiés (Schéma 8).^{23,24} La discrimination est possible non seulement par la taille du macrocycle mais aussi par les atomes mis en jeu lors de la coordination.

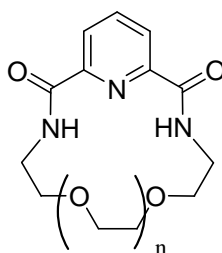


Schéma 8 : Pyridine macrocyclique $n=0, 1, 2, 3$.

Dans le cas du calcium (II), les atomes coordinants sont les oxygènes des carbonyles, conduisant à des complexes exocycliques. Lorsque le cycle est assez grand ($n > 1$) les études par spectroscopie RMN ^1H montrent un déblindage du proton H^{para} (Figure 3 gauche).²⁴ La coordination du cation par les atomes d'oxygènes des carbonyles induit une rotation du macrocycle autour de la pyridine. Le proton H^{para} se trouve alors à proximité des atomes d'oxygènes des éthers, dont le signal en RMN ^1H se trouve déblindé.

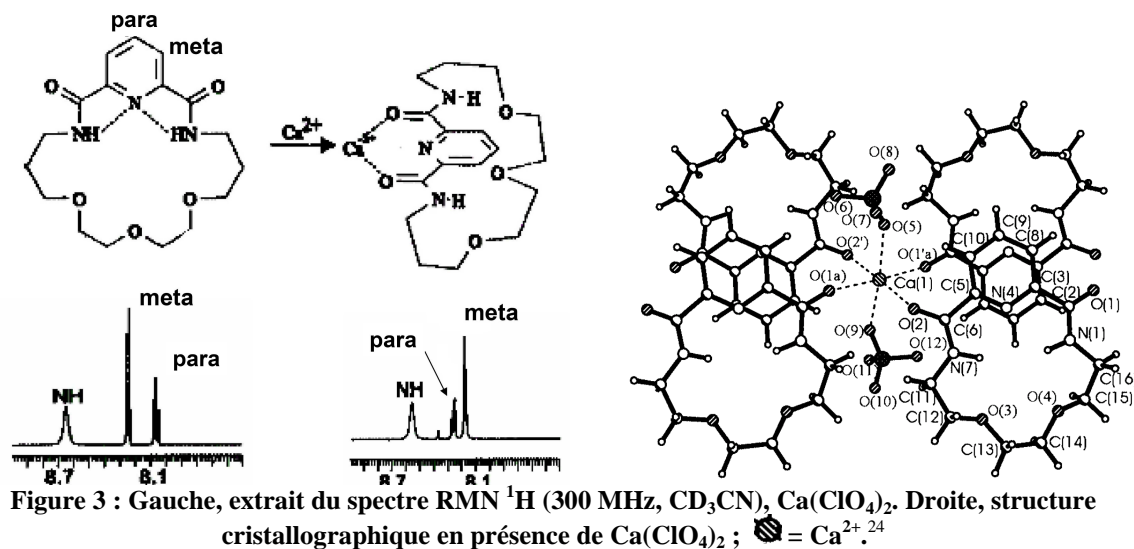


Figure 3 : Gauche, extrait du spectre RMN ^1H (300 MHz, CD_3CN), $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$. Droite, structure cristallographique en présence de $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$; Ca^{2+} .

Dans le cas de macrocycles plus petits ($n = 0, 1$), le cycle ne peut pas effectuer de rotation autour de la pyridine, il y a alors formation d'un réseau dans lequel quatre carbonyles de quatre macrocycles différents coordinent un cation de calcium (II). Cette hypothèse est confortée par la détermination d'une structure cristallographique d'un complexe de calcium (II), qui indique clairement qu'à l'état solide, quatre macrocycles participent à la coordination du calcium (II) dans une stœchiométrie 2 : 1, au moyen des carbonyles, alors que les atomes d'azote des pyridines ne sont pas impliqués (Figure 3 droite).

Dans le cas du plomb (II), l'atome d'azote de la pyridine intervient lors de la coordination.²⁴ En effet, le signal RMN ^{15}N de la pyridine macrocyclique ($n = 1, 2$) en présence de plomb (II) subit un déblindage de plusieurs ppm (de 1 ppm à 7 ppm). Le complexe formé serait donc de type endocyclique, et impliquerait également la participation des atomes d'oxygène des ponts éthers formant le macrocycle.

2.2. Effet *template*.

La synthèse des macrocycles de type I et II se fait par la condensation d'une diamine terminale (polyamine ou amino-éther) sur une pyridine dialdéhyde (agent cyclisant) en présence d'un cation afin de créer un effet de matrice (*template effect*). Cette méthode est bien décrite dans la littérature pour l'obtention de polyamines macrocycliques (Figure 4).^{3,13,25,26} Un cation (Ni^{2+} pour le type I et Mg^{2+} pour le type II) va préformer le cycle en se coordonnant à la diamine. Ensuite, la condensation est facilitée par une interaction entre l'atome d'azote de la pyridine dialdéhyde et le cation. Dans la dernière étape, le cation est éjecté de sa sphère de coordination par ajout soit d'ion cyanure pour le nickel (II) (précipitation de NiCN_2), soit par hydrolyse pour le magnésium (II).

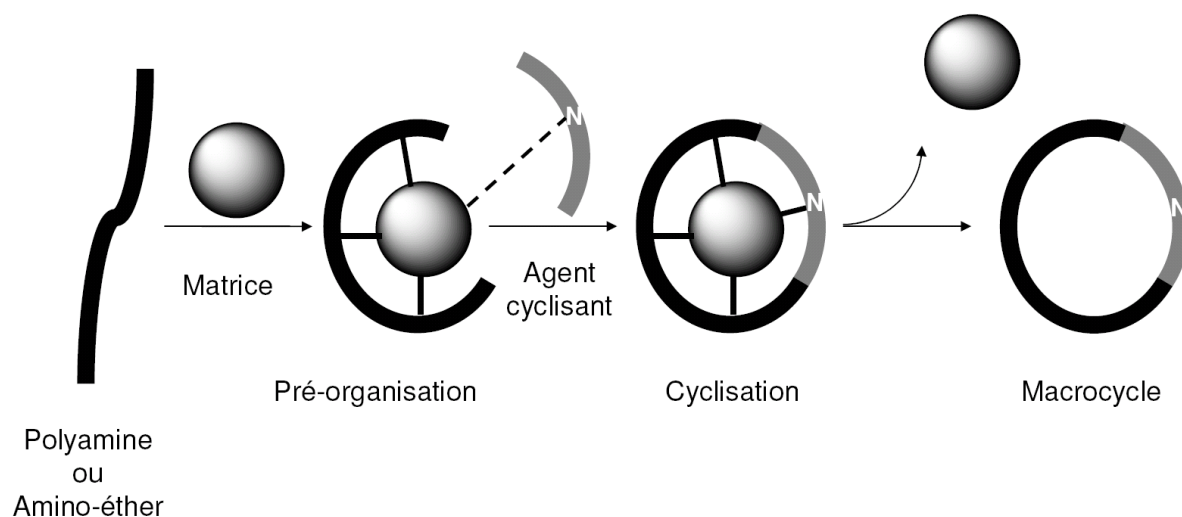


Figure 4 : Mécanisme de l'effet matrice.²⁷

Pour l'obtention des macrocycles de type I, nous nous sommes particulièrement intéressés aux recherches du Pr. Handel avec qui nous avons collaboré pour ce chapitre. Son groupe s'intéresse notamment à la synthèse et à la fonctionnalisation de tétraazamacrocycles. Les cyclames et cyclènes fonctionnalisés sont étudiés en tant que ligand pour des métaux de transition et des lanthanides.^{28,29}

3. Synthèse et caractérisation des composés organiques et des complexes 5 et 7.

Nous avons envisagé trois complexes ayant pour récepteur des dérivés des pyridines macrocycles précédemment présentées (type I, type II et type III) (Schéma 9). Les complexes proviendraient du couplage entre l'alcyne vrai d'un des récepteurs et le $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]PtCl$. Les alcynes intermédiaires proviendraient du couplage de Sonogashira-Hagihara entre le triméthylsilyl acétylène (TMSA) et les macrocycles **9**, **10** ou **3**. Les macrocycles **9** et **10**, respectivement de type I et II, sont issus d'une cyclisation par effet matrice entre le dialdéhyde **8** et la diamine dans les conditions adéquate suivant qu'il s'agit de la N-(2-aminoéthyl)éthane-1,2-diamine pour le type I ou la 2,2'-(éthylènedioxy)bis(éthylamine) pour le type II. Le produit **8** proviendrait du diester iodé **2** qui est le point de divergence synthétique.

L'alcyne intermédiaire **4** proviendrait du couplage au palladium entre le produit **3** avec le TMSA. Ce dernier est issu de la cyclisation sans effet matrice du diester **2** et la 2,2'-(éthylènedioxy)bis(éthylamine). Le produit **2** proviendrait de la substitution de l'hydroxyle de l'ester **1** issu de l'acide chélidamique commercial.

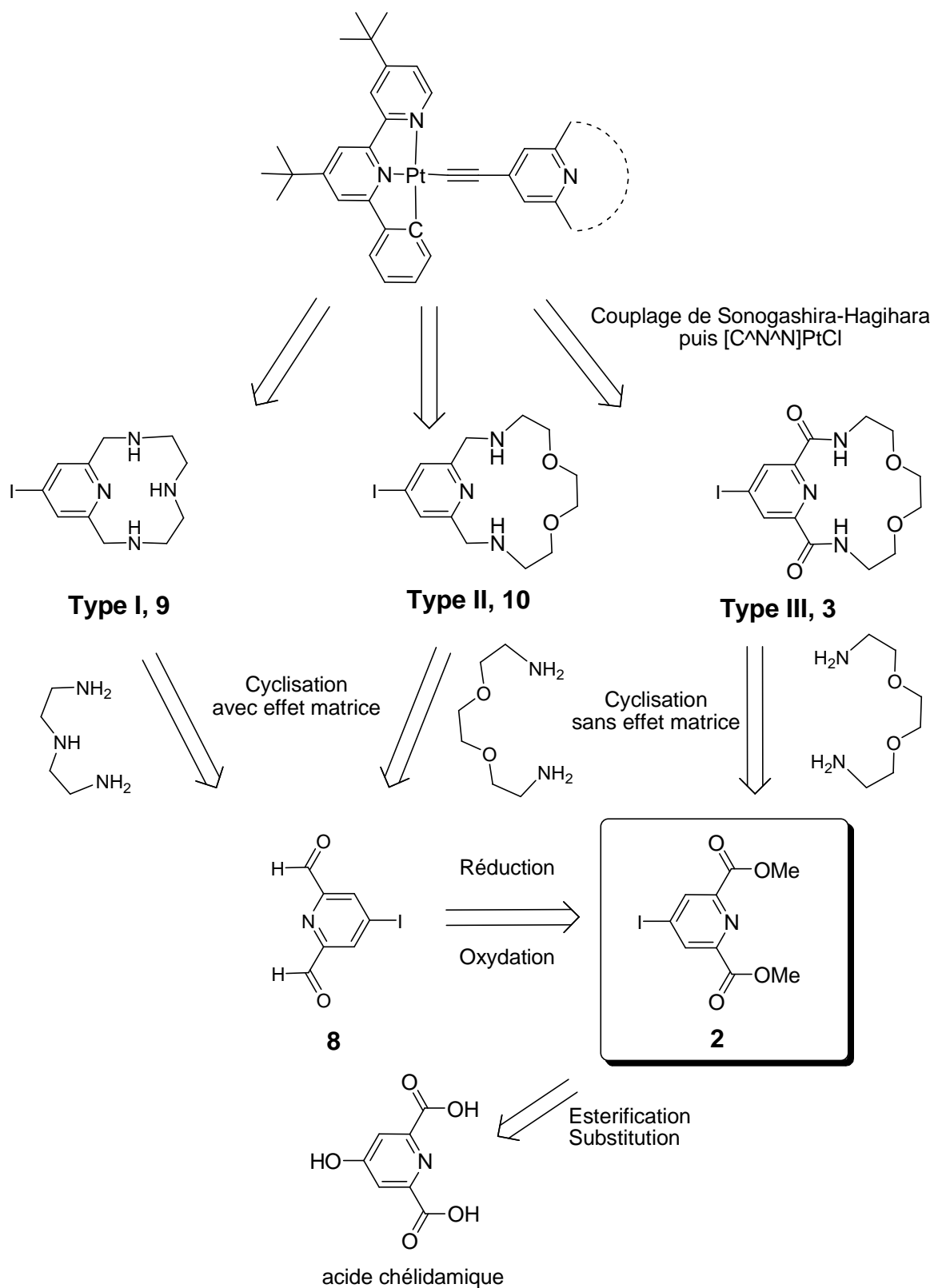


Schéma 9 : Rétrosynthèse.

3.1. Premières synthèses envisagées.

La synthèse des récepteurs de type I et II passe par l'obtention du dialdéhyde **8**. Ce produit est obtenu à partir du diester **2**, qui subit d'abord une réaction de réduction en diol par action du borohydrure de sodium dans l'éthanol (Schéma 10). Ensuite, le diol intermédiaire est oxydé en dialdéhyde par le dioxyde de sélénium dans un mélange 1,4-dioxane/eau.¹⁴

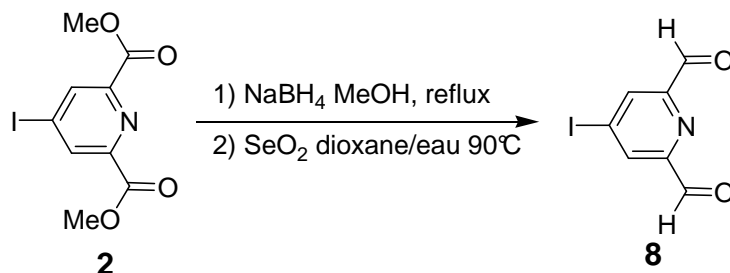


Schéma 10 : Synthèse du dialdéhyde **8**.

Le dialdéhyde **8** permet l'accès aux composés macrocycliques **9** (type I) et **10** (type II) (Schéma 11).

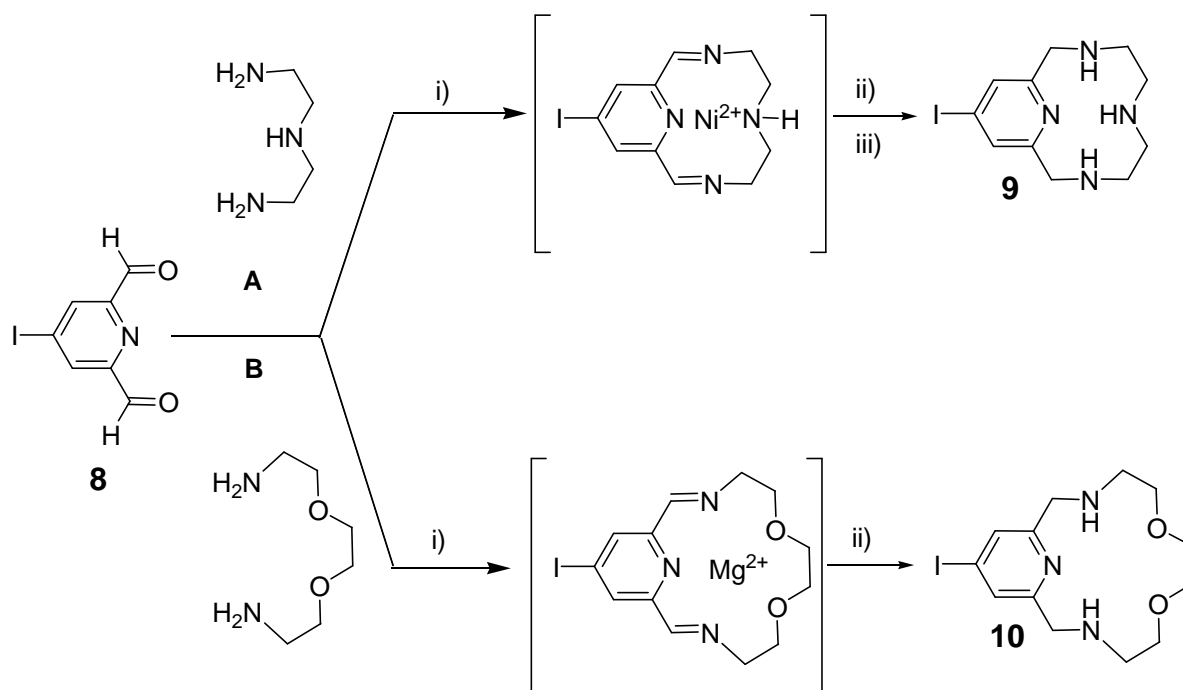


Schéma 11 : A : i) NiCl₂, EtOH T.A. ii) NaCN iii) NaBH₄, EtOH ; B : i) MgCl₂, EtOH ii) NaBH₄, EtOH.

Concernant l'accès au composé **9**, la réaction est effectuée à température ambiante dans l'éthanol et en présence de chlorure de nickel (II) pour l'effet *template*.²⁶ Après filtration et évaporation des solvants, le brut est traité avec du cyanure de sodium puis avec du borohydrure de sodium. Après traitement de la réaction, nous ne détectons pas la formation du macrocycle désiré (**9**) ni par spectroscopie RMN ¹H, ni par spectrométrie de masse.

La synthèse du composé **10** se déroule dans des conditions analogues à celle de **9**, mais l'effet de matrice est provoqué par le chlorure de magnésium (II). L'imine intermédiaire est réduite par le borohydrure de sodium en large excès.^{14,15} Après traitement, nous avons isolé l'équivalent déshalogéné **10-H** (Schéma 12) du produit **10**. Curieusement, cette réaction parasite n'est pas observée lors de la préparation du dialdéhyde **8** qui nécessite la réduction du diester correspondant en diol, réaction se déroulant dans les mêmes conditions. La diminution du nombre d'équivalents de borohydrure de sodium, de la température et du temps de réaction ne permet pas d'obtenir le produit désiré **10**.

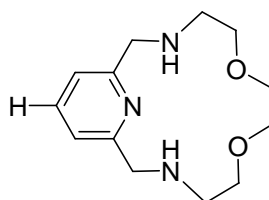


Schéma 12 : Composé 10-H.

3.2 Synthèse des composés éthynylpyridine **6** et éthynylpyridine macrocyclique **4**.

3.2.1 Synthèse de l'éthynylpyridine macrocyclique **4**.

La réaction d'estérification de l'acide chélidamique est réalisée au reflux du méthanol distillé avec une quantité catalytique d'acide sulfurique (Schéma 13).³⁰ En fin de réaction, le milieu réactionnel est porté à pH 6-7 afin de séparer la 2,6-diméthylcarboxylate-4-méthoxy-pyridine (**1'**) également formée lors de la réaction. Après traitement, le produit **1** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche (59 %).

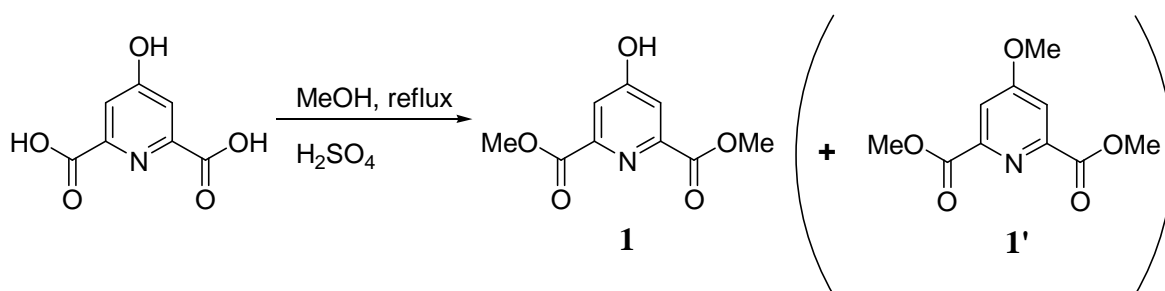


Schéma 13 : Estérification du composé **1**.

Afin de réaliser la réaction de Sonogashira-Hagihara, il est nécessaire d'introduire un halogène à la place de la fonction hydroxyle. Le cycle aromatique est fortement appauvri en électron du fait de la présence des deux groupements électro-attracteurs en position 2 et 6 de la pyridine, ce qui est favorable au couplage de Sonogashira-Hagihara. Nous avons choisi d'utiliser un dérivé iodé. La méthode la plus utilisée est la synthèse de l'intermédiaire chloré^{31,32} **2'** correspondant (obtenu par action du pentachlorure de phosphore), afin de le substituer par l'iode (Schéma 14). La substitution est réalisée soit dans un mélange d'acide phosphoreux (H_3PO_3) et d'iodure d'hydrogène¹⁴ (**A**), soit en présence d'iodure de sodium sous ultra-sons^{33,34} (**B**).

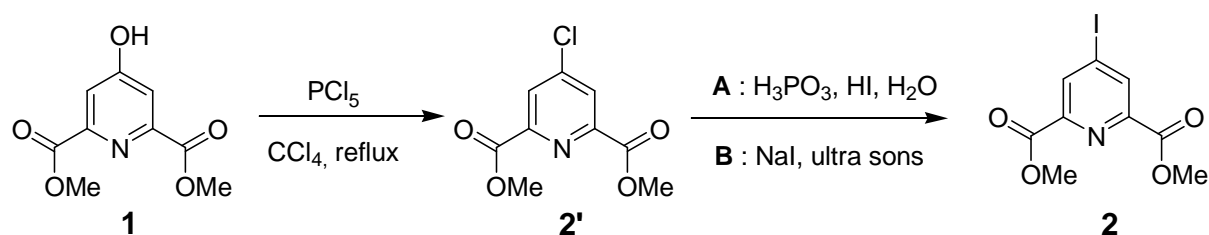


Schéma 14 : Voies alternatives de synthèse du dérivé iodé **2**.

Toutefois, nous avons choisi d'adapter une méthode récente publiée par Kato *et al.*, permettant l'obtention en une étape du dérivé iodé.^{33,35} Cette méthode a été décrite dans le cadre d'une substitution d'un hydroxyle d'une pyridine par un brome et elle se déroule en présence de pentoxyde de phosphore, de bromure de tétrabutyle d'ammonium au reflux du toluène.

Cette méthode présente l'avantage de ne pas avoir à manipuler des composés fortement toxiques, tels que les penthalogénures de phosphore utilisés dans les autres voies de synthèse^{31,32}. Nous pouvons proposer un mécanisme de substitution nucléophile aromatique qui consiste en « l'hydrolyse » du pentoxyde de phosphore par le substrat (Schéma 15). Tout d'abord, l'attaque de l'hydroxyle sur un des phosphores permet la génération d'une base *in situ*. Le groupement polyphosphoré, étant fortement labile, est facilement déplacé par l'attaque nucléophile de l'halogénure.

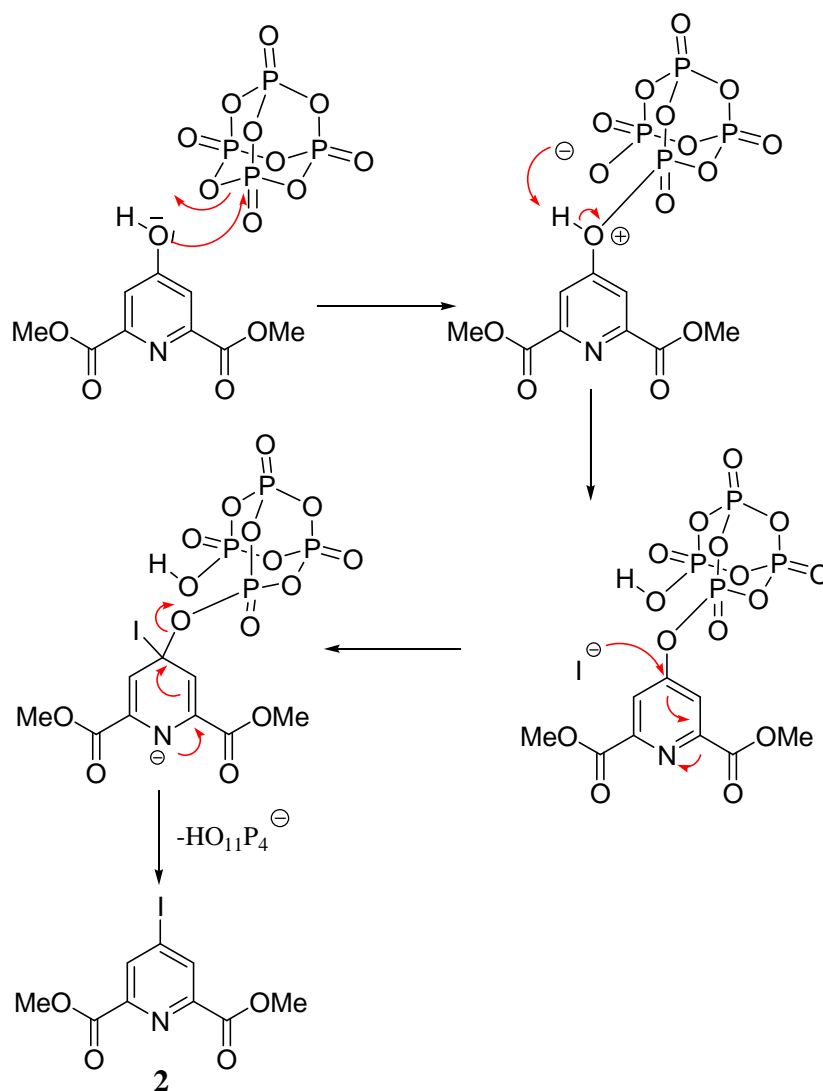


Schéma 15 : Proposition de mécanisme de iodation en présence de P_2O_5 et Bu_4NI .

Un excès d'iodure de tétrabutyle d'ammonium est ajouté à une solution de pentoxyde de phosphore dans du toluène anhydre et mis à chauffer à 80°C (Schéma 16). Ensuite, l'ester **1** en solution dans du toluène anhydre est ajouté et le mélange est mis au reflux. Après purification, le composé **2** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche (90%).

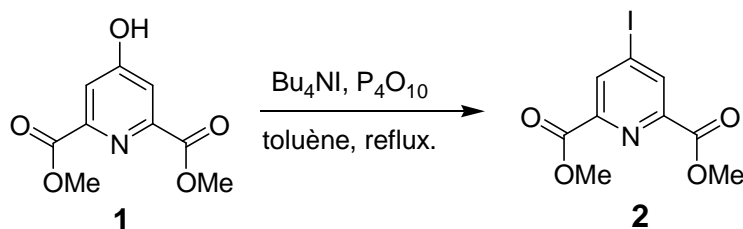


Schéma 16 : Synthèse du composé **2**.

Le spectre RMN ^1H montre des signaux distincts entre le produit de départ **1** et le produit **2**. Le signal des protons aromatiques est fortement déblindé, passant de 7,44 ppm (**1**) à 8,68 ppm (**2**).

L'étape suivante est la réaction de cyclisation qui est réalisée par action de la 2,2'-(éthylènedioxy)bis(éthylamine) sur le composé **2**, dans le méthanol distillé à température ambiante (Schéma 17). Elle ne nécessite pas d'effet de matrice. Le composé désiré **3** est obtenu après évaporation du solvant et purification sur gel de silice, sous la forme d'une poudre blanche (70%).^{23,36,37}

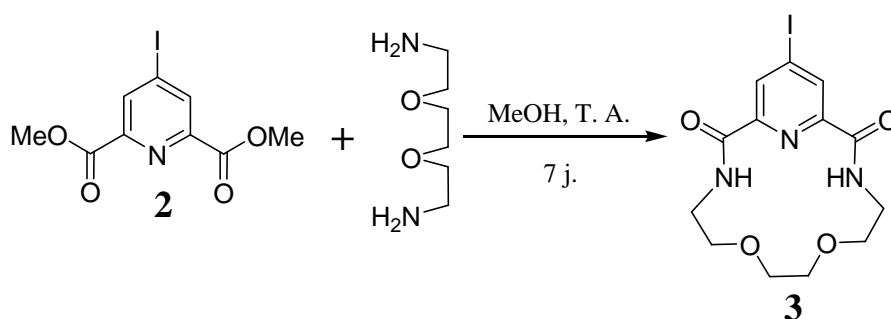
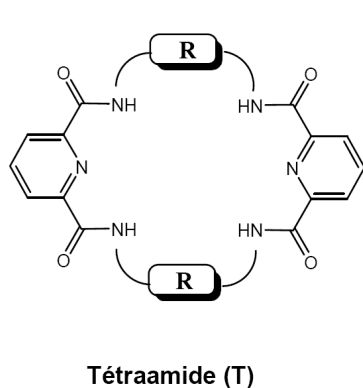


Schéma 17 : Réaction de cyclisation.

La sélectivité de formation du macrocycle bisamide, plutôt que tétraamide ou oligomère, s'explique par la taille de la diamine (Figure 5).²³ En effet, l'accroissement du nombre de groupes éther favorise la formation du produit macrocycle tétraamide au détriment du produit bisamide. *A contrario*, dans le cas de la 2,2'-oxybis(éthylamine), seul le produit de forme tétraamide est observé avec un faible rendement. Quant au cas du produit **3**, il précipite en cour de réaction.



Tétraamide (T)

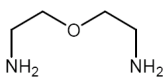
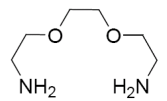
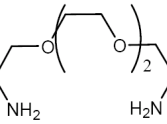
R	Diamide	T
	-	21 %
	80 %	6 %
	45 %	16 %

Figure 5 : Rendements de formation de diamine et tétraamide.²³

L'alcyne vrai (**4**), nécessaire au couplage avec le chloroplatine, est préparé via le produit silylé correspondant par réaction de **3** avec du triméthylsilylacétylène (Schéma 18).^{38,39} La liaison Si-C est clivée en milieu basique en présence de carbonate de potassium dans un mélange méthanol/eau/dichlorométhane. Le produit **4** est obtenu, après une chromatographie sur gel de silice, sous la forme d'une poudre blanche (80 %).

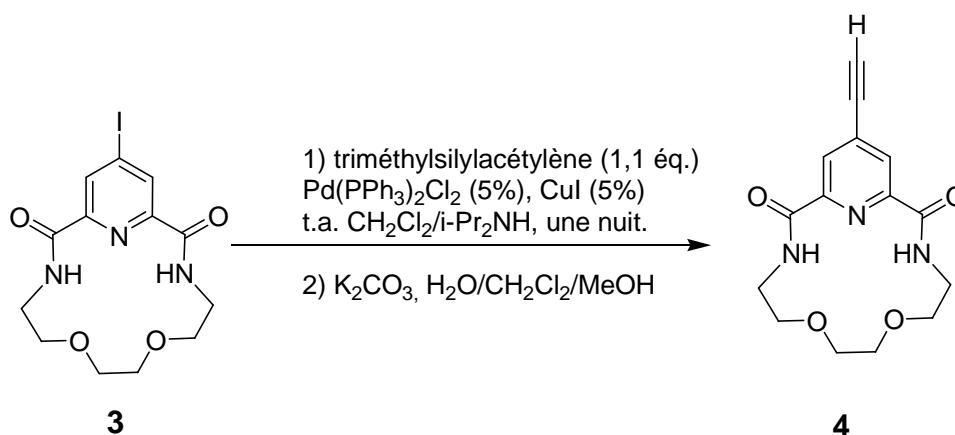


Schéma 18 : Synthèse du composé **4**.

3.2.2. Synthèse de la 4-éthynylpyridine **6**.

Nous avons souhaité avoir un composé modèle pour les études en spectrométrie UV-visible et de luminescence. Pour cela, nous avons entrepris de synthétiser le complexe de platine **7** dont le précurseur organique est la 4-éthynylpyridine **6**. Ce composé est obtenu à partir de l'hydrochlorure de la 4-bromopyridine.⁴⁰⁻⁴²

L'hydrochlorure de la 4-bromopyridine (Schéma 19) est mis dans un milieu diisopropylamine/dichlorométhane durant une nuit, afin de neutraliser le sel. Le triméthysilyle acétylène et les réactifs du couplage de Sonogashira-Hagihara sont ajoutés et la réaction est agitée 20 h à température ambiante et à l'abri de la lumière.⁴⁰⁻⁴² La liaison Si-C est clivée dans des conditions plus dures que précédemment, grâce à un mélange de soude et de méthanol. Après chromatographie sur gel de silice, le produit **6** est obtenu avec un rendement de 38 % sous la forme d'une poudre jaune virant rapidement (quelques minutes) au marron, du fait de sa photosensibilité. Le composé **6** est rapidement engagé dans l'étape de complexation avec le chloroplatine.

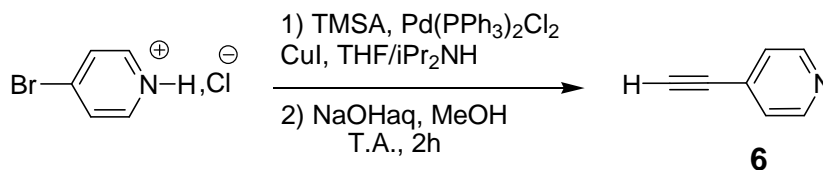


Schéma 19 : Synthèse de la 4-éthynylpyridine.

3.3. Synthèses des complexes 5 et 7.

3.3.1. Synthèse du complexe $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]\text{-Pt-C}\equiv\text{C-py}$, 7.

Le composé **6** a été rapidement engagé dans l'étape de couplage avec $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]\text{PtCl}$, réalisée dans des conditions basiques : MeONa/MeOH (Schéma 20). Le composé **6** est additionné à un mélange de méthanolate de sodium/méthanol et le mélange réactionnel est agité 30 min à température ambiante après dégazage de la solution. $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]\text{PtCl}$ est additionné, puis le milieu réactionnel est agité une nuit à 40°C. Une chromatographie sur alumine permet d'obtenir le produit **7** sous la forme d'une poudre jaune clair (53 %).

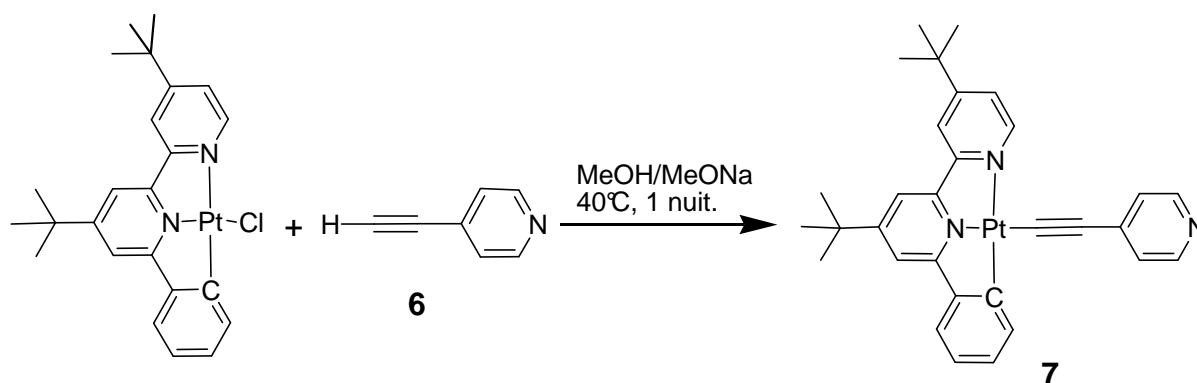


Schéma 20 : Synthèse du complexe 7.

3.3.2. Synthèse du complexe $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]\text{-Pt-C}\equiv\text{C-pymac}$, 5.

La méthode utilisée pour le complexe **7** ne peut pas s'appliquer au complexe **5**, du fait de la présence des groupements amides sensibles aux conditions basiques et aux attaques nucléophiles du méthanolate. Nous avons choisi d'utiliser le couplage développé par Hagihara *et al.* dans les années 1970. La réaction met en jeu une déhydrohalogénéation catalysée par le cuivre (I) en présence d'une amine.⁴³⁻⁴⁶

Le composé **5** a été synthétisé en utilisant de l'iodure de cuivre dans des quantités catalytiques dans un mélange diisopropylamine/dichlorométhane (Schéma 21). Après réaction, une chromatographie sur gel de silice permet d'obtenir le produit **5** sous la forme d'un solide marron (73 %).

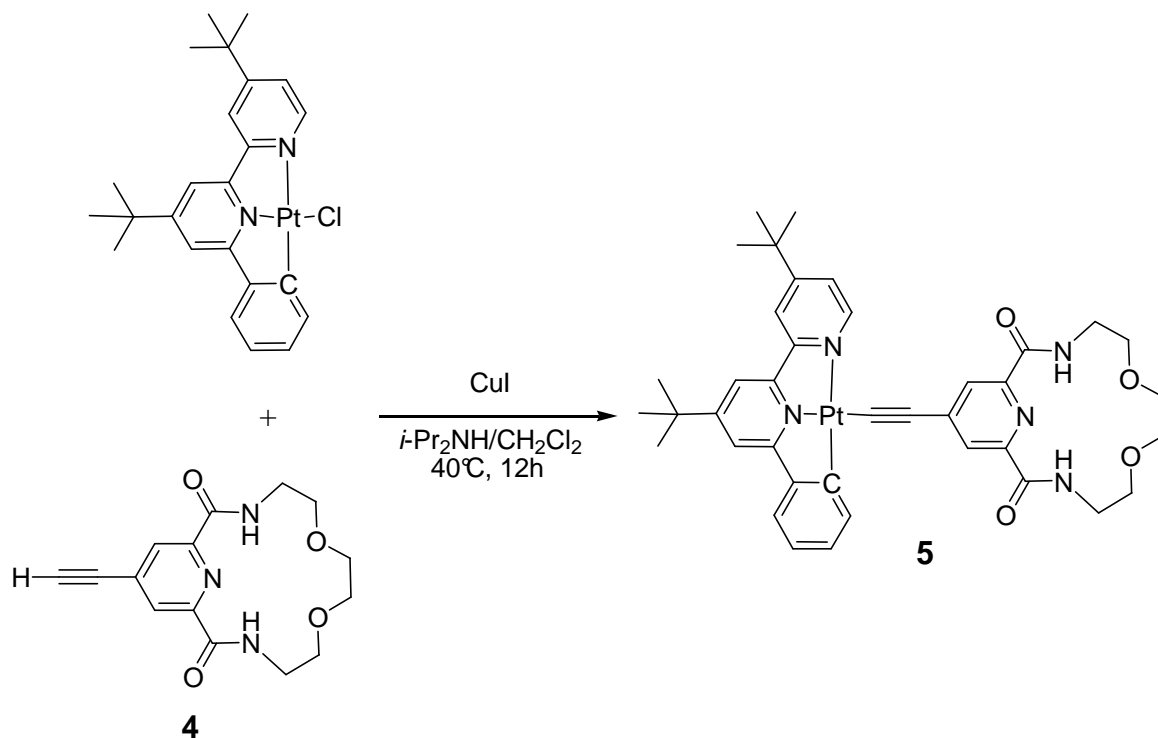


Schéma 21 : Synthèse du composé 5.

3.4. Caractérisation des complexes 5 et 7.

Les complexes **5** et **7** (Schéma 22) ont été caractérisés par spectrométrie de masse haute résolution, par analyse élémentaire et par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C .

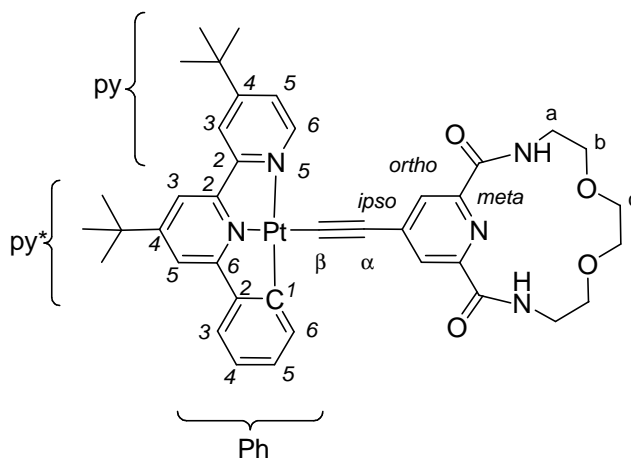


Schéma 22 : Nomenclature utilisée pour les attributions en RMN.

Le spectre RMN ^1H (Figure 6) du complexe **7** permet de mettre en évidence le déplacement chimique du proton $\text{H}^{6\text{py}}$ de la pyridine à 9,02 ppm. De plus, des couplages forts existent entre le ^{195}Pt de spin 1/2 (33,8 %) et les protons $\text{H}^{6\text{py}}$ de la pyridine et $\text{H}^{6\text{ph}}$ du phényle. Le proton $\text{H}^{6\text{py}}$ montre un couplage plus faible ($^3J_{\text{Pt-H}} = 18 \text{ Hz}$) que le second (7,86 ppm, $^3J_{\text{Pt-H}} = 64 \text{ Hz}$).

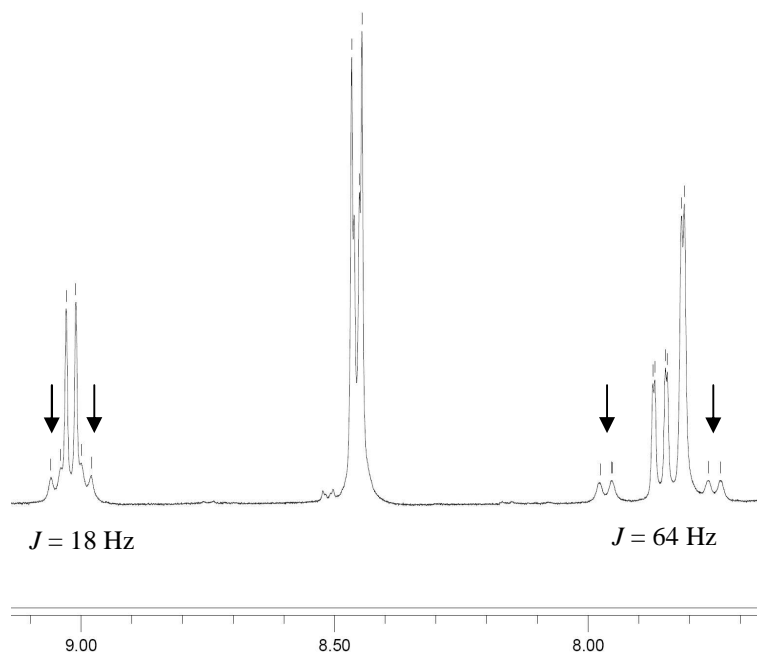


Figure 6 : Extrait du spectre RMN ^1H du complexe **7 (300 MHz ; CDCl_3) δ ppm.**

Le spectre RMN ^1H du complexe **5** permet de mettre en évidence les signaux du proton H^6 de la pyridine et des protons des amides (Figure 7). Le proton $\text{H}^{6\text{py}}$ est dans la même zone de déplacement chimique (9,05 ppm) que dans le cas du complexe **7** (9,02 ppm). De la même manière que dans le cas de **7**, le spectre RMN ^1H met en évidence l'existence de couplage entre le proton $\text{H}^{6\text{py}}$ et le ^{195}Pt ($J_{\text{Pt-H}} = 17,2 \text{ Hz}$). Il en est de même pour le proton $\text{H}^{6\text{ph}}$ (7,85 ppm) du phényle qui montre un couplage plus fort ($J_{\text{Pt-H}} = 64 \text{ Hz}$). Les couplages, entre les protons et le ^{195}Pt , sont identiques dans le cas du complexe **7** et du complexe **5**.

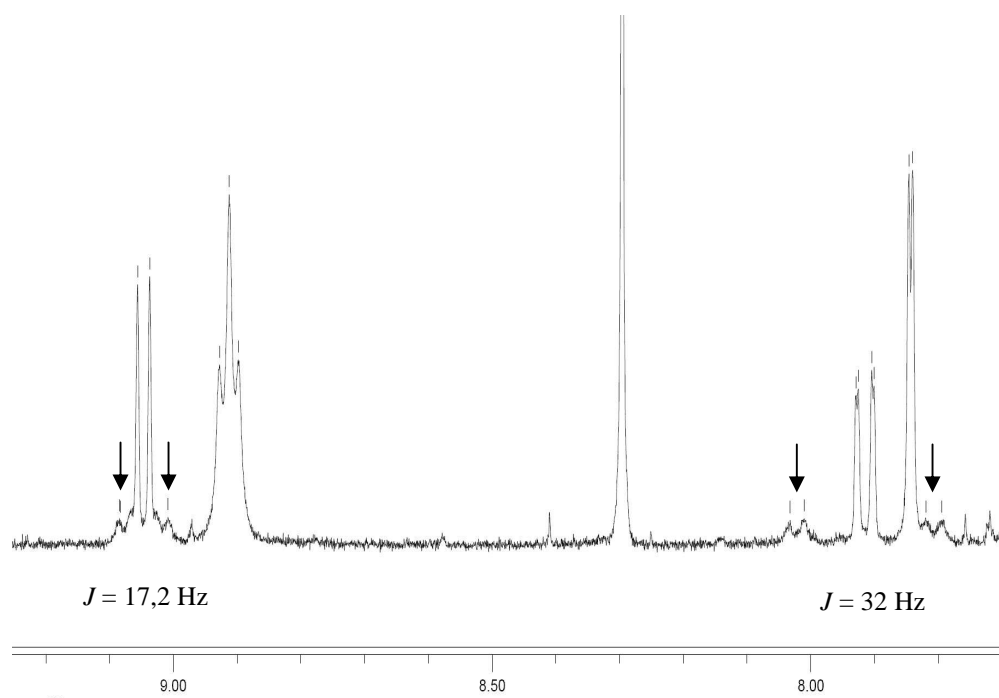


Figure 7 : Extrait du spectre RMN ^1H du complexe 5 (300 MHz ; CDCl_3) δ ppm.

4. Etudes photophysiques des complexes **5** et **7**.

4.1. Spectre d'absorption.

Les spectres d'absorption des deux complexes **5** et **7** ont été réalisés dans l'acétonitrile et à température ambiante (Figure 8). Ils sont d'allure similaire avec un léger déplacement bathochrome entre le spectre d'absorption de **7** et celui de **5**.

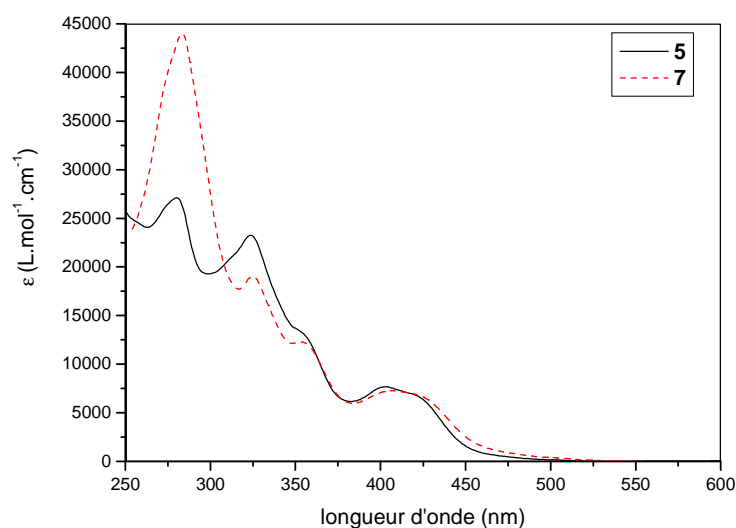


Figure 8 : Spectres d'absorption de **5** et **7** dans CH₃CN à 298 K.

Le spectre du complexe **5** présente deux bandes d'absorption intenses à 280 nm (27 100 L.mol⁻¹.cm⁻¹) et 322 nm (23 100 L.mol⁻¹.cm⁻¹), ainsi qu'une large bande moins intense centrée sur 410 nm (7 100 L.mol⁻¹.cm⁻¹) (Tableau 2). De la même manière, le spectre d'absorption du composé **7** présente deux bandes d'absorption intense à 280 nm (42 700 L.mol⁻¹.cm⁻¹) et 330 nm (18 600 L.mol⁻¹.cm⁻¹) et une bande large moins intense autour de 430 nm (6 600 L.mol⁻¹.cm⁻¹).

Complexes	λ_{max} (nm) (ϵ , L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
5	280 (27 100), 322 (23 100), 360 (12 500) 410 (7 100)
7	280 (42 700), 330 (18 600), 360 (11 800) 430 (6 600)

Tableau 2 : Caractéristiques d'absorption des complexes **5** et **7** dans CH₃CN, à 298 K.

Les bandes d'absorption situées entre 250 nm et 375 nm sont attribuées aux transitions intraligand ($\pi \rightarrow \pi^*$) du ligand phénylbipyridine (IL) et éthynylpyridine (IL') par analogie avec les transitions observées dans le même domaine spectral pour des complexes ayant un ligand éthynylaromatique appauvri en électron par un substituant électro-attracteur (e.g. NO_2).^{42,47,48} La large bande entre 375 nm et 475 nm est attribuée au transfert de charge du métal vers le ligand phénylbipyridine (MLCT, $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^* [C^{\wedge}N^{\wedge}N]$) avec probablement une contribution du transfert de charge interligand, du ligand éthynylpyridine (L') vers le ligand phénylbipyridine (L) ($L'LCT, \pi (-C\equiv C-) \rightarrow \pi^*$).^{42,47,48}

Le déplacement vers les plus hautes énergies (20 nm) des bandes d'absorption situées dans le visible de **5** comparativement à **7**, peut s'expliquer par deux facteurs : (i) le complexe **5** a un ligand acétylénique plus accepteur que **7** dû à la présence de groupes électro-attracteurs amides en α de l'atome d'azote de la pyridine. (ii) la présence probable de liaisons hydrogènes entre l'atome d'azote de la pyridine et les hydrogènes des amides (Schéma 23). Par conséquent, la HOMO, située sur le fragment $\text{Pt}-C\equiv C\sim$,^{49,50} est stabilisée et l'écart HOMO-LUMO est plus important.

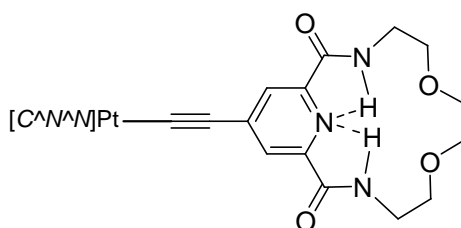


Schéma 23 : liaisons hydrogènes intramoléculaires.

Un déplacement vers le bleu du spectre d'absorption proportionnel au pouvoir électro-attracteur du ligand éthylénique a été observé précédemment. Les complexes **D** et **E** sont de parfaits exemples (Tableau 3), avec le dérivé nitro **E**.⁴⁵ La bande d'absorption de plus basse énergie est déplacée vers le bleu entre le complexe **D** (455 nm) et le complexe **E** (415 nm).

Complexes	$\lambda_{\text{abs}} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
$[(C^{\wedge}N^{\wedge}N)\text{Pt}-C\equiv C-C_6H_5]$ (D)	335 (14 000), 366 (9 980), 434 (5 180), 455 (4 940)
$[(C^{\wedge}N^{\wedge}N)\text{Pt}-C\equiv C-C_6H_4\text{NO}_2]$ (E)	338 (19 800), 375 (24 600), 415 (12 900)

Tableau 3 : Caractéristiques d'absorption des complexes **D** et **E** (CH_2Cl_2 , 298 K).

4.3. Spectre d'émission.

Les spectres d'émission des complexes ont été réalisés dans l'acétonitrile à 298 K, ainsi que dans un verre organique à 77 K (EPA : Ether/Isopentane/Ethanol, 5/5/2) (Figure 9). A 298 K, les complexes présentent des spectres d'émission similaires, non structurés et sensibles à la présence de dioxygène. De la même manière qu'en absorption un léger décalage vers le rouge entre **5** (566 nm) et **7** (572 nm). Par ailleurs, les spectres d'excitation sont fidèles aux spectres d'absorption ce qui indique que la bande d'émission des complexes **5** et **7** est indépendante de la longueur d'onde d'excitation. Pour chacun des complexes une seule espèce est responsable de l'émission observée. Les rendements quantiques sont autour de 6 % et les durées de vie de l'ordre de 500 ns (Tableau 4). A 77 K, les deux complexes **5** et **7** présentent une émission structurée ($\nu = 1300\text{ cm}^{-1}$) bathochrome par rapport à l'émission observée à température ambiante. Cet effet est caractéristique des complexes dont la luminescence est attribuée à un état MLCT. Il est observé avec le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et ses complexes analogues un déplacement vers le bleu du spectre d'émission de 10-30 nm.^{51,52}

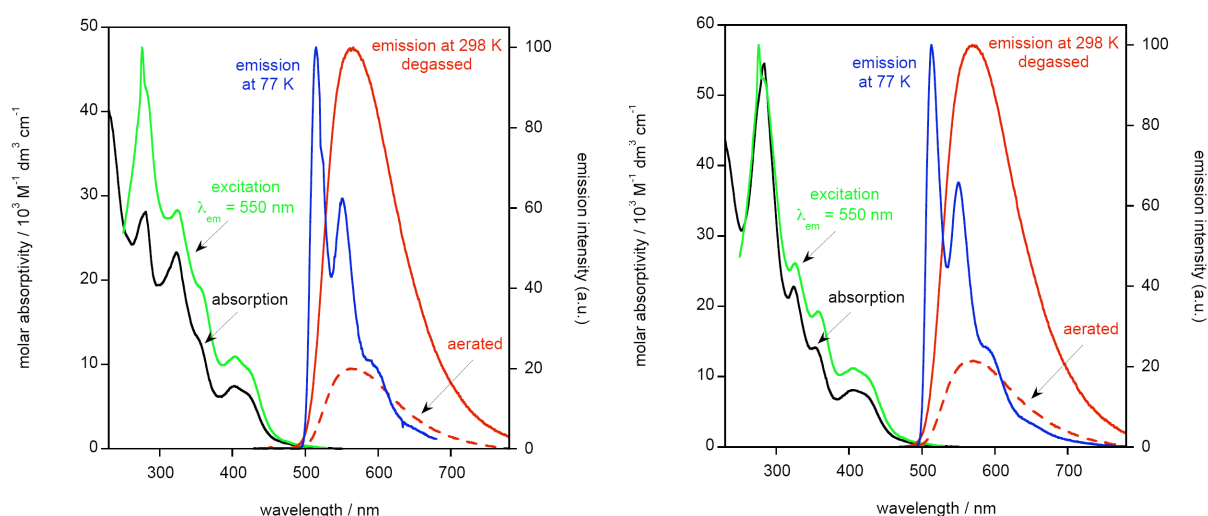


Figure 9 : Spectres d'absorption (CH_3CN), d'excitation (298 K, CH_3CN), d'émission à 77 K (EPA) à 298 K (CH_3CN). Gauche : **5, $\lambda_{\text{exc}} = 410\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 566\text{ nm}$. Droite : **7**, $\lambda_{\text{exc}} = 430\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 572\text{ nm}$.**

L'ensemble des caractéristiques d'émission (λ_{em} , ϕ et τ , Tableau 4) permet d'attribuer l'émission à de la phosphorescence due à l'état excité triplet de transfert de charge du métal vers le ligand phénylbipyridine ($^3\text{MLCT}$, $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^* [\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]$), avec probablement une contribution de l'état excité triplet du transfert de charge du ligand éthylnyle vers le ligand phénylbipyridine ($^3\text{L}^{\wedge}\text{LCT}$, $\pi(-\text{C}\equiv\text{C}-) \rightarrow \pi^*$).^{45,53}

Les complexes **5** et **7** présentent une émission dont la longueur d'onde d'émission est déplacée vers le bleu par comparaison avec celle du complexe $[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{-Pt-C}\equiv\text{C-Ph}$ ⁴⁵

($\lambda_{em} = 582$ nm). Le ligand éthylnpyridine **L'** est électroattracteur par rapport au ligand éthylnphényle, la densité électronique du centre métallique est diminuée via le pont π -conjugué ($-C\equiv C-$). La HOMO, centrée principalement sur le platine (II), serait ainsi stabilisée alors que la LUMO (centrée sur **L**) n'est pas ou peu affectée. Il en résulte un déplacement vers le bleu de la longueur d'onde d'émission, ceci est en accord avec nos observations. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus en spectrométrie d'absorption des complexes **5** et **7**. Les différences en absorption et en émission observées, dans le cas d'un ligand acétylénique électrodonneur ou électroattracteur illustrent l'influence de la substitution du ligand acétylénique sur les propriétés photophysiques.

complexes	solvants	λ_{em} (nm)	τ (ns)	ϕ
5	CH ₃ CN	566	600 ; 105*	0,073 0,015*
	EPA	525 ^c , 574, 600	4,7.10 ³	
7	CH ₃ CN	569	540 ; 95*	0,063 0,014*
	EPA	513 ^c , 550, 691	5,7.10 ³	

Tableau 4 : Caractéristiques d'émission des complexes **5** et **7**, CH₃CN à 298 K et EPA à 77 K. *en présence de dioxygène. ^c λ_{max} .

De la même manière qu'en absorption, la présence d'un groupement électro-attracteur sur le co-ligand induit un déplacement vers le bleu. Ce phénomène a été observé précédemment et notamment dans le cas des complexes **D** et **E** (Tableau 5).⁴⁵ La présence du groupement nitro (**E**) provoque un déplacement vers le bleu de la longueur d'onde d'émission par rapport au composé **D**, elle passe de 582 nm à 560 nm.

complexes	λ_{max}/nm Em ($\tau/\mu s$; ϕ) ^a	λ_{max}/nm Em ($\tau/\mu s$) 77K ^b
[(C [^] N [^] N)Pt-C \equiv C-C ₆ H ₅] (D)	582 (0,4; 0,04)	593, 639 (1,5)
[(C [^] N [^] N)Pt-C \equiv C-C ₆ H ₄ NO ₂] (E)	560 (0,9; 0,08)	610, 650 (1,4)

Tableau 5 : Caractéristiques d'émission de [(C[^]N[^]N)Pt-C \equiv C-C₆H₅] **D** et [(C[^]N[^]N)Pt-C \equiv C-C₆H₄NO₂] **E** ; ^a CH₂Cl₂ 298 K. ; ^b verre organique méthanol/éthanol.

5. Etude de la protonation des complexes 5 et 7.

Le noyau pyridine des complexes **5** et **7** est susceptible d'être protoné. Nous avons donc étudié l'influence de la protonation sur les spectres d'absorption et d'émission des complexes **5** et **7**. L'atome d'azote de la pyridine devant participer à la coordination des cations, ces résultats pourront, par la suite, être comparés aux spectres obtenus en présence de cations. Nous avons mis chacun des complexes **7** (Figure 10) et **5** (Figure 11) en présence d'un excès d'acide trifluoroacétique dans l'acétonitrile.

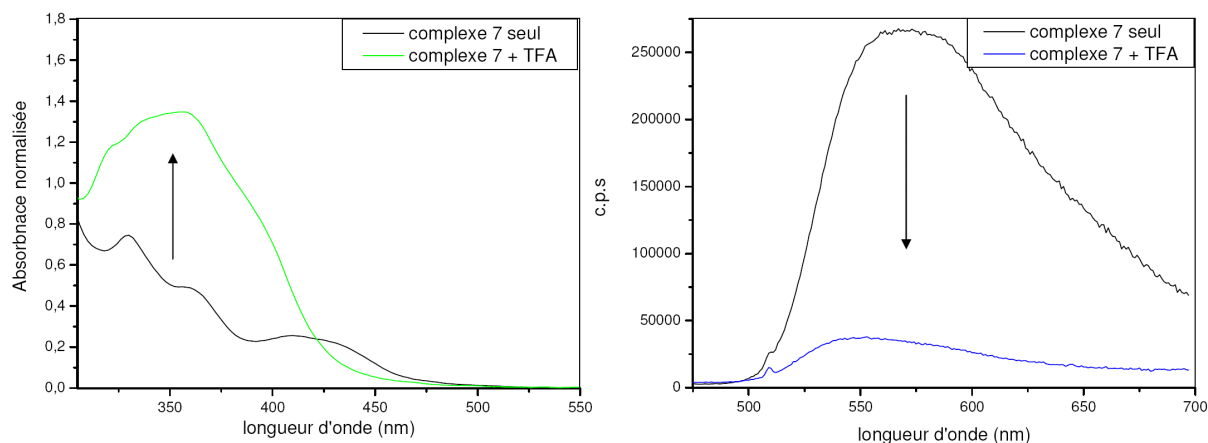


Figure 10 : Spectres d'absorption (gauche) et d'émission (droite) du complexe 7 (5.10^{-5} M, CH_3CN , 298K) en présence d'un excès d'acide trifluoroacétique.

Dans le cas du complexe **7**, nous remarquons que l'addition d'acide provoque une augmentation de l'absorbance dans l'UV accompagnée par un déplacement vers le bleu de la bande d'absorption MLCT. Ces changements en UV-visible se traduisent en spectrométrie d'émission par un déplacement vers le bleu de la bande d'émission (de 569 nm à 550 nm) ainsi qu'une forte diminution de l'intensité d'émission. Un tel comportement a déjà été décrit dans le cas de la coordination de complexes de platine à ligand bipyridine et à ligand bis(éthynylpyridine) ($[\text{bpy}]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-py})_2$) lors de la protonation du co-ligand par l'acide chlorhydrique.⁵⁴ Le déplacement vers le bleu de la bande d'absorption MLCT peut s'expliquer par la protonation de l'atome d'azote de la pyridine qui appauvrit la densité électronique de la HOMO. Le déplacement vers le bleu de la bande d'émission est en adéquation avec les observations en UV-visible, mais la diminution de l'intensité d'émission est surprenante. En effet, il a été montré avec les complexes de platine (II) que plus l'écart énergétique entre l'état fondamental et l'état excité $^3\text{MLCT}$ augmentait, plus la luminescence était intense (*energy-gap law*).⁵⁵ La diminution de la luminescence peut être due au fait que la protonation de l'atome d'azote de la pyridine va augmenter l'énergie de l'état $^3\text{MLCT}$ est augmentée rendant accessible l'état excité d-d qui est non radiatif.

Dans le cas du complexe **5** (Figure 11), l'addition d'acide provoque une faible diminution de la bande d'absorption MLCT accompagnée par une très faible diminution du spectre d'émission sans modification de la longueur d'onde d'émission. Nous avons réalisé une titration en spectrométrie d'absorption par ajout progressif d'acide trifluoroacétique. La constante d'association calculée à l'aide de Specfit[®], est incohérente avec une erreur sur la mesure supérieure à la mesure elle-même. De plus, ces résultats sont en faveur d'un effet de dilution. Ces résultats suggèrent que la protonation de l'atome d'azote de la pyridine n'a pas eu lieu. Ceci est en accord avec l'existence de liaisons hydrogène entre les protons des amides et l'atome d'azote de la pyridine.

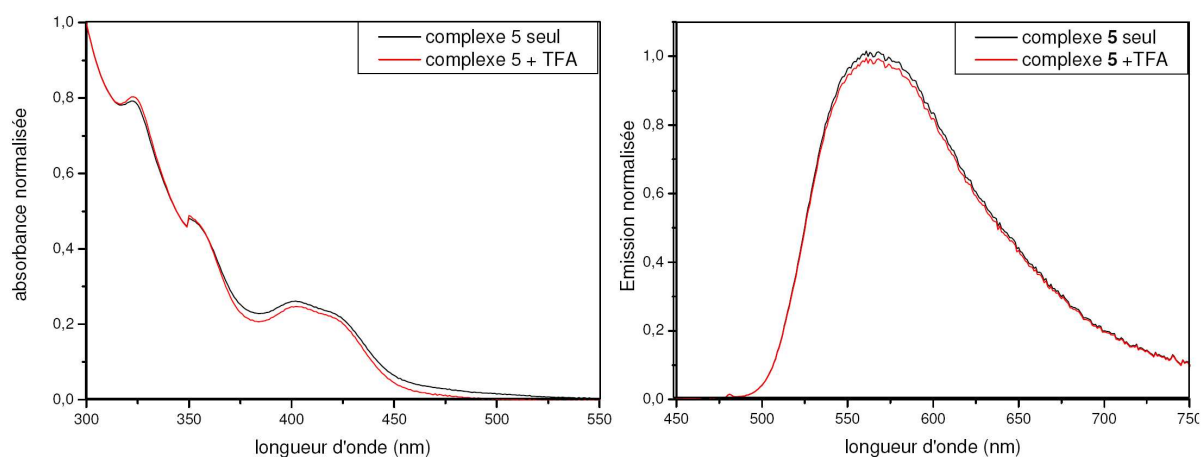


Figure 11 : Spectres d'absorption (gauche) et d'émission (droite) du complexe **5 ($5 \cdot 10^{-5}$ M, CH_3CN , 298K) en présence d'un excès d'acide trifluoroacétique.**

6. Etude des propriétés complexantes des complexes **5** et **7**.

6.1. A l'état fondamental.

Les complexes **5** (Figure 12) et **7** ont été mis successivement en présence de 50 équivalents de différents cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} et Cd^{2+}) (10^{-5} M, 298 K, CH_3CN) sous forme de sels de perchlorate afin de mettre en évidence leur coordination. Aucun changement sur le spectre d'absorption n'a été observé dans le cas du complexe **7** quelque soit le cation ajouté.

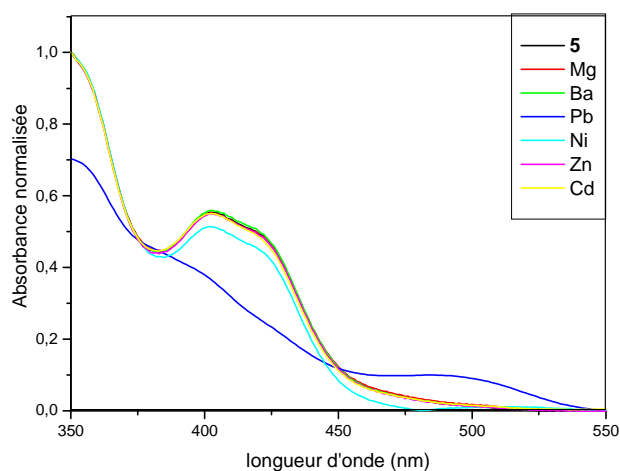


Figure 12 : Absorption de **5** en présence de 50 éq. de différents cations (10^{-5} M, CH_3CN , 298 K).

Le complexe **5** présente un comportement différent du complexe **7**. L'addition des sels de magnésium (II), baryum (II), calcium (II), nickel (II), zinc (II) et cadmium (II) ne conduit pas à une modification du spectre d'absorption. Par contre, nous observons que la présence des ions plomb (II) provoque de forts changements du spectre d'absorption avec l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption entre 500 - 540 nm et une diminution conséquente de la bande d'absorption entre 380 - 450 nm. Cette expérience démontre le caractère sélectif du complexe **5** vis-à-vis des ions plomb (II) de la série étudiée.

Nous avons réalisé une titration avec le plomb (II) (Figure 13). La présence d'un point isosbestique bien défini à 450 nm indique que deux espèces sont en équilibre en solution. Les calculs réalisés avec Specfit[®] permettent d'indiquer que l'équilibre récepteur (**5**) : substrat (Pb^{2+}) le plus probable est de 1 : 1 avec une constante de stabilité de $\log K_s^{\text{abs}} = 4,44 \pm 0,07$.

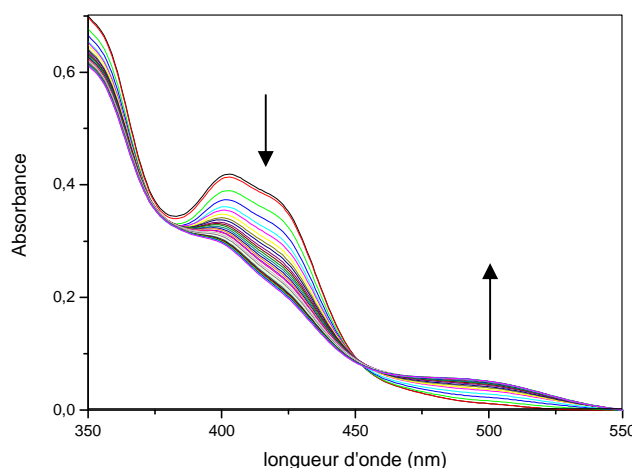


Figure 13 : Titration de **5 ($5,7 \cdot 10^{-5}$ M) avec Pb^{2+} (ajout de $1 \mu\text{L}$, $1,01 \cdot 10^{-2}$ M, de 0 à 5 éq.).**

6.2. A l'état excité.

Suite aux résultats obtenus en absorption et à l'absence de changements en spectrométrie d'émission (λ_{em} et ϕ) observés avec l'ajout des cations (jusqu'à 50 éq.) : Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} et Cd^{2+} . Nous avons réalisé l'expérience de titration du plomb (II) en émission dans l'acétonitrile à 298 K après dégazage. Nous avons choisi comme longueur d'onde d'excitation le point isosbestique (450 nm). L'ajout progressif du cation provoque une extinction partielle de l'émission (Figure 14). De façon remarquable, le fait d'introduire une quantité importante (jusqu'à 50 éq. de Pb^{2+}) ne provoque pas l'extinction totale de luminescence. Lors de la titration, les caractéristiques de l'émission résiduelle ne sont pas changées ($\lambda_{\text{em}} = 566 \text{ nm}$, $\tau = 600 \text{ ns}$).

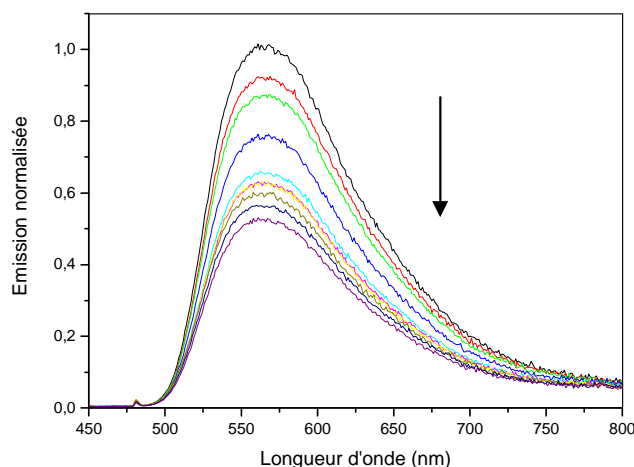


Figure 14 : Spectre d'émission de la titration de Pb^{2+} (ajout de $3 \mu L$, $1,01 \cdot 10^{-2} M$, de 0 à 3 éq.) par **5 ($5,7 \cdot 10^{-5} M$, CH_3CN , $298 K$), $\lambda_{exc} = 450 nm$.**

Les calculs avec Specfit[®] confirment la stœchiométrie de 1 : 1, en accord avec les calculs effectués en absorption, et une valeur de la constante d'association de $\log K_s^{em} = 3,30 \pm 0,04$. Cette valeur est plus faible que celle calculée en absorption ($\log K_s^{abs} = 4,44 \pm 0,07$).

6.3. Voltammétrie cyclique en présence de plomb (II).

Nous avons décidé d'étudier la complexation du plomb (II) par voltammétrie cyclique. Une hypothèse est que la baisse de la phosphorescence est attribuée au fait que la LUMO, initialement centrée sur le ligand phénylbipyridine, bascule sur le ligand éthylnpyridine lors de la coordination du plomb (II). Ces modifications devraient être mises en évidence par des changements de potentiels d'oxydation et de réduction du complexe **5** en absence et en présence de plomb (II). Les mesures ont été effectuées dans l'acétonitrile, avec une électrode de platine et une électrode de calomel saturée comme référence (Figure 15).

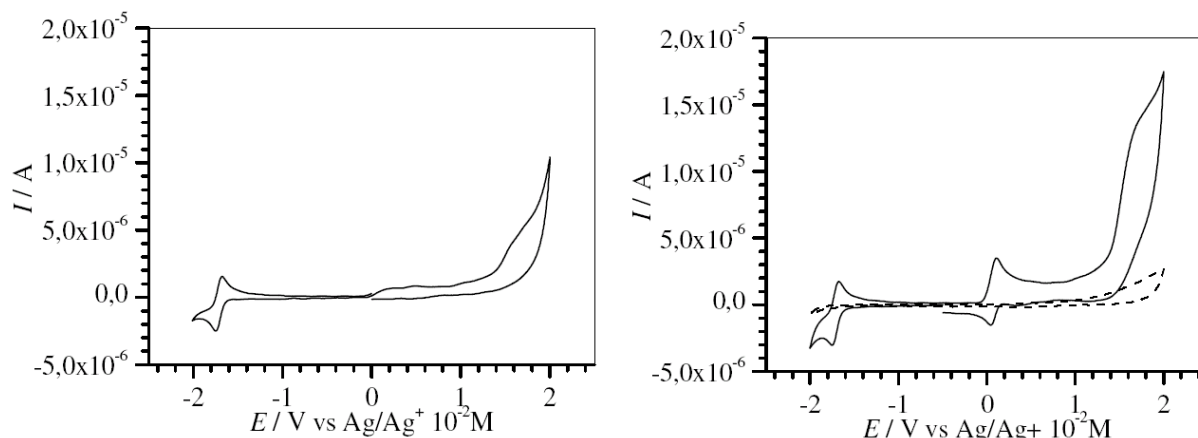


Figure 15 : Gauche : 1 mM complexe 5 ; droite : 1 mM complexe 5 (ligne pleine) + 1.06 mM FeCp₂ (ligne pointillée) dans $CH_3CN + 0.1 M Bu_4NClO_4$; (ligne discontinue) électrolyte seul. Pt ($8 \times 10^{-3} cm^2$) électrode de travail.

Le voltamogramme présente la vague de réduction réversible à -1,67 V/ECS et -1,74 V/ECS est attribuée au ligand phénylbipyridine et la vague d'oxydation irréversible à +1,65 V/ECS est attribuée à l'oxydation du platine (II) en platine (III).⁵³

Nous avons réalisé la même expérience en ajoutant une quantité connue de sel de perchlorate de plomb (II) (Cf partie expérimentale). Nous observons des changements (Tableau 6) qui pourraient être dus à un effet des ions Pb^{2+} sur les vagues d'oxydation de platine (II) et de réduction du ligand phénylbipyridine. Toutefois, le plomb (II) est une espèce active en électrochimie et la réduction de ce dernier en plomb métallique provoque un dépôt sur l'électrode de platine. Par conséquent, quand le système de réduction du ligand est analysé en présence de plomb (II), on dispose d'une électrode de platine recouverte d'une couche de plomb métallique dont l'épaisseur augmente en fonction de la concentration. L'interprétation de l'expérience en est rendue délicate.

	$E_{pa}(\text{red})^a$	$E_{pc}(\text{red})^a$	$E_{pa}^{\text{irrev}}(\text{oxyd})^b$
1 mM complexe + 1.06 mM FeCp_2	-1,67	-1,74	1,65
+ 1 éq. Pb^{2+}	-1,67	-1,74	1,63
+ 2,5 éq. Pb^{2+}	-1,69	-1,73	1,61
+ 3,5 éq. Pb^{2+}	-1,70	-1,74	1,62
+ 4,5 éq. Pb^{2+}	-1,70	-1,74	1,61
+ 6,3 éq. Pb^{2+}	-1,70	-1,74	1,61

Tableau 6 : ^a Réduction réversible du ligand (V) ^b Oxydation irréversible (V) de Pt(II) en Pt(III).

6.4. Discussion.

La présence d'une bande d'absorption de basse énergie (450 – 550 nm) peut laisser supposer la formation d'interactions Pt--Pt qui se manifestent en l'apparition d'une bande d'absorption entre 400 nm et 700 nm.^{56,57} Dans ce cas, la complexation du plomb (II) ferait intervenir deux complexes **5**, induisant une interaction entre les deux centres métalliques (Schéma 24), ce qui correspondrait à une stœchiométrie récepteur (**5**) : substrat (Pb^{2+}) de 2 : 1. Or, lorsque nous avons déterminé ce paramètre à l'aide du logiciel Specfit[®], nous trouvons des résultats non cohérents avec l'expérience, telle que l'inadéquation du spectre d'absorption observé avec le spectre d'absorption prédictif du logiciel. De plus, aucune émission dans le proche infra rouge n'est observée lors de l'irradiation à 500 nm du mélange **5**+ Pb^{2+} . Or, une émission dans l'infra rouge est caractéristique de l'état excité MMLCT consécutif des interactions Pt--Pt. L'irradiation de la nouvelle bande d'absorption (500 nm) conduit à un état non émissif. Par conséquent, ces résultats nous permettent d'écarter l'hypothèse d'une interaction Pt--Pt induit par la coordination du plomb (II).

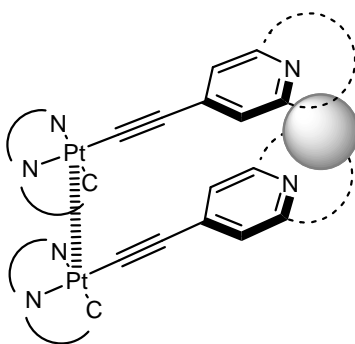


Schéma 24 : Interaction Pt--Pt induite par la coordination d'un cation.

La différence entre les constantes d'association K_s^{abs} et K_s^{em} (Figure 16) peut s'expliquer par le fait que l'état excité $^3\text{MLCT}$ (**5***) conduit à un appauvrissement électronique du ligand acétylénique, rendant l'atome d'azote de la pyridine moins disponible à la complexation de cations. En conséquence, l'équilibre à l'état excité, entre les formes **5*** et [**5***+Pb], est déplacé et il reste en solution une quantité importante d'espèce **5***, responsable de l'émission résiduelle observée. Ceci est illustré par les calculs obtenus au moyen du logiciel Specfit[®] qui montrent l'évolution des concentrations des différentes espèces en solution (Figure 17). A quantité égale de plomb (II) ajouté, nous remarquons qu'à l'état excité, le point équimolaire ($[\text{5}+\text{Pb}^{2+}] = [\text{5}]$) n'a pas été atteint avec 2,5 équivalents de plomb (II). Tandis qu'à l'état fondamental, le point équimolaire est atteint à 0,5 équivalents.

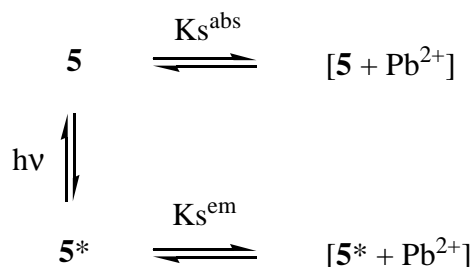


Figure 16 : Equilibres mises en jeux lors des dosages en absorption et en émission.

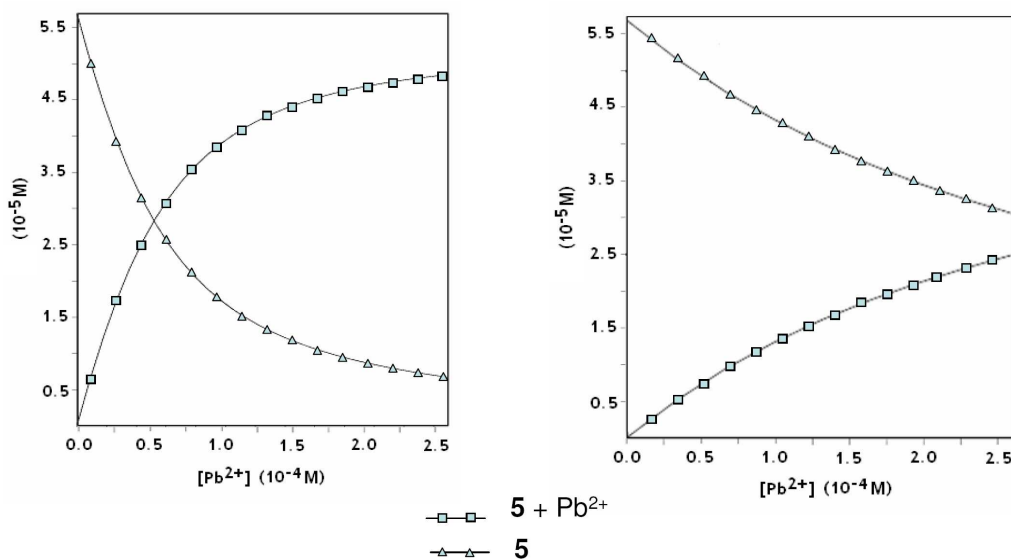


Figure 17 : Evolution des espèces $\mathbf{5}$ et $\mathbf{5} + \text{Pb}^{2+}$ lors de la titration du Pb^{2+} . Gauche : en absorption. Droite : en émission.

Le plomb (II) est coordonné au sein du macrocycle en accord avec ce qui a été observé pour des composés organiques analogues, pour lesquels il a été montré par spectroscopie RMN ¹⁵N que l'azote de la pyridine participe à la complexation.^{24,37} La densité électronique du ligand L' diminue et deux conséquences sont possibles :

- La première serait que la LUMO ne serait plus centrée sur le ligand L mais sur L'. L'écart énergétique entre la HOMO et la LUMO serait alors plus petit et nous devrions alors observer un déplacement vers le rouge du spectre d'absorption et d'émission.
- La deuxième serait que la coordination du plomb (II) ait le même effet que la protonation du complexe **7** (cf. Etude de la protonation des complexes **5** et **7**). C'est-à-dire, d'augmenter l'énergie de l'état ³MLCT, rendant accessible les états excités d-d qui sont non radiatifs.

Nous observons seulement un déplacement vers le rouge du spectre d'absorption, ce qui est en faveur de la première hypothèse. La nouvelle transition en absorption pourrait être attribuée à un transfert de charge « inverse » du métal vers le ligand éthylénique (ML'CT, $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{C}\equiv\text{C-pymac} + \text{Pb}^{2+})$). Ce nouvel état excité est non émissif (Schéma 25).

Les expériences en électrochimie ne permettent pas d'affirmer ou d'infirmer la véracité de cette hypothèse, du fait de l'électro-activité du plomb (II). De plus, la sélectivité en le plomb (II) peut être rationalisée par le rayon ionique de ce cation (1,20 Å) par rapport aux autres cations testés.^{58,59} La différence de rayon ionique peut être aussi associée à la dureté des différents cations. Ceci expliquerait le fait que le cadmium (II) (0,95 Å) n'est pas complexé par le complexe **5** alors que le plomb (II), qui est moins dure, l'est.⁶⁰

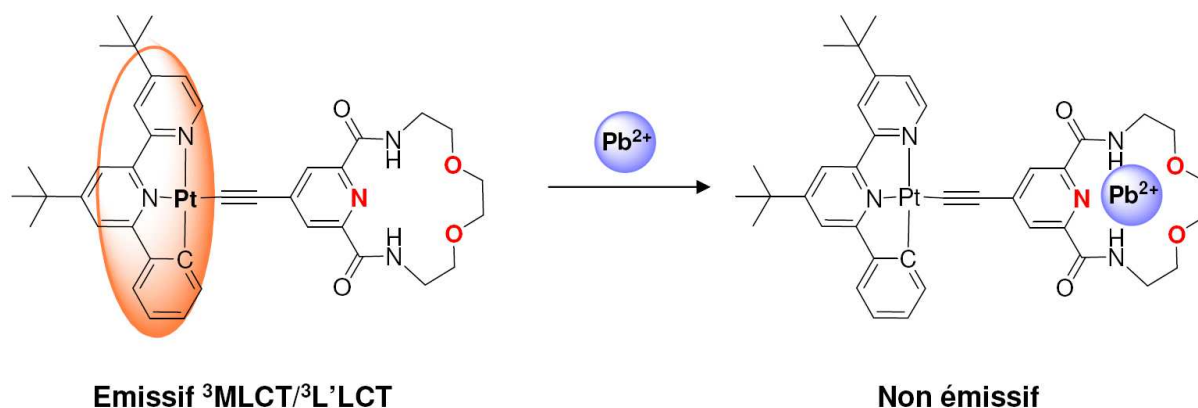


Schéma 25 : Proposition de la coordination du plomb (II) avec le complexe **5**.

7. Conclusion.

Nous avons synthétisé deux nouveaux complexes cyclométallés originaux phosphorescents de platine (II) à ligand éthylnylpyridine et éthylnylpyridine macrocyclique ayant des fonctions amides et éthers aptes à la coordination de cations. Les études en spectrométrie d'absorption et d'émission ont montrées l'influence d'un ligand électro-déficient sur les caractéristiques photophysiques. En effet, un déplacement vers le bleu des spectres d'absorption et d'émission est constaté avec l'électro-déficience croissante du ligand acétylénique.

L'originalité du complexe **5** repose sur la présence de l'atome d'azote des ligands éthylnylpyridines apte à se coordiner à un cation et d'un macrocycle qui permet d'améliorer les propriétés de coordination des métaux de transition.

Le complexe **5**, en particulier, a montré une réponse spécifique en présence des ions plomb (II) à la fois en absorption (apparition d'une bande d'absorption de basse énergie centrée sur 500 nm) et en émission (extinction partielle de la luminescence). La stœchiométrie 1 : 1 (**5** : Pb^{2+}) nous a fait écarter l'hypothèse d'interactions Pt--Pt induites par la coordination des ions plomb (II). Les changements sur les propriétés photophysiques du complexe **5** pourraient être dus à un nouvel état excité attribué à un nouveau transfert de charge dû à la complexation du cation au niveau du macrocycle. La coordination du plomb (II) provoquerait le basculement d'un état excité MLCT vers un état excité ML'CT, L' étant le ligand éthylnique. Afin de confirmer cette hypothèse, il serait intéressant de réaliser des calculs théoriques dans le but de déterminer où sont localisés les orbitales HOMO et LUMO en absence et en présence de cation.

Ce système se distingue du complexe développé dans le chapitre précédent par la luminescence « on-off » en présence de cation et par sa sélectivité envers le plomb (II). Il faut rappeler que la détection de ce cation est un enjeu environnemental majeur à la vue de sa très haute toxicité.

Références bibliographiques:

- (1) Costa, J.; Delgado, R. *Inorg. Chem.* **2002**, *32*, 5257-5265.
- (2) Felix, V.; Costa, J.; Delgado, R.; Drew, M. G. B.; Duarte, M. T.; Resende, C. *Dalton Trans.* **2001**, 1462-1471.
- (3) Menif, R.; Martell, A. E.; Squattrito, P. J.; Clearfield, A. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4723-4729.
- (4) Moreau, J.; Pierrard, J.-C.; Rimbault, J.; Guillon, E.; Port, M.; Aplin-court, M. *Dalton Trans.* **2007**, 1611-1620.
- (5) Verdejo, B.; Ferrer, A.; Blasco, S.; Castillo, C. E.; Gonzalez, J.; Latorre, J.; Manéz, M. A.; Basallote, M. G.; Soriano, C.; Garcia-Espana, E. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5707-5719.
- (6) Abe, A. M. M.; Sauerland, S. J. K.; Koskinen, A. M. P. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5411-5413.
- (7) Dodda, R.; Zhao, C.-G. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4339-4342.
- (8) Kuoyan, M.; Jingsong, Y. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1863-1871.
- (9) Irving, H.; Williams, R. J. P. *J. Chem. Soc.* **1953**, 3192 - 3210.
- (10) Freiría, A.; Bastida, R.; Valencia, L.; Macías, A.; Lodeiro, C.; Adams, H. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2383-2394.
- (11) Takemura, H.; Nakamichi, H.; Nogita, R.; Iwanaga, T.; Yasutake, M.; Shinmyozu, T. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5087-5089.
- (12) Huszthy, P.; Oue, M.; Bradshaw, J. S.; Zhu, C. Y.; Wang, T.; Dalley, N. K.; Curtis, J. C.; Izatt, R. M. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5383-5394.
- (13) Arico, F.; Chang, T.; Cantrill, S. J.; Khan, S. I.; Stoddart, J. F. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4655-4666.
- (14) Storm, O.; Lüning, U. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3680-3685.
- (15) Storm, O.; Lüning, U. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 793-798.
- (16) Ulrich, L.; Sönke, P.; Wolfgang, S.; Wolfgang, H.; Torsten, M.; Kerstin, W.; Michael, B. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1998, 1077-1084.
- (17) Govender, T.; Hariprakash, H. K.; Kruger, H. G.; Marchand, A. P. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 1553-1557.
- (18) Chow, H.-F.; Wang, G.-X. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 7407-7418.
- (19) Guo, W.; He, J.; Li, Z.; Cheng, J.-P. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 5763-5766.
- (20) Gao, M. Z.; Gao, J.; Xu, Z. L.; Zingaro, R. A. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5001-5003.
- (21) Costero, A. M.; Bañuls, M. J.; Aurell, M. J.; Ochando, L. E.; Doménech, A. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10309-10320.
- (22) Costero, A. M.; José Bañuls, M.; José Aurell, M.; Ward, M. D.; Argent, S. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9471-9478.
- (23) Gryko, D. T.; Piatek, P.; Pecak, A.; Palys, M.; Jurczak, J. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 7505-7516.
- (24) Szumna, A.; Gryko, D. T.; Jurczak, J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 1553-1558.
- (25) Barefield, E. K. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2273-2274.
- (26) Black, D. S. C.; Rothnie, N. E. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 2835-2836.
- (27) Denat, F.; Deniaud, D.; Tripier, R. *l'actualité chimique* **2008**, *316*, 10-21.
- (28) Morfin, J.-F.; Tripier, R.; Baccon, M. L.; Handel, H. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1781-1786.
- (29) Ghachtouli, S. E.; Cadiou, C.; Déchamps-Olivier, I.; Chuburu, F.; Aplin-court, M.; Roisnel, T.; Turcry, V.; Patinec, V.; Baccon, M. L.; Handel, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 4735-4744.

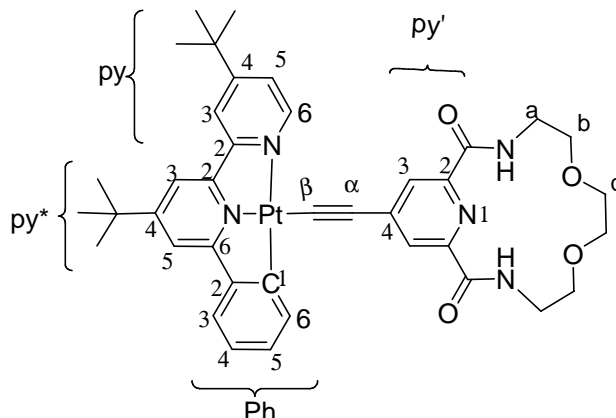
- (30) Nakatsuji, Y.; Bradshaw, J. S.; Tse, P.-K.; Arena, G.; Wilson, B. E.; Dalley, N. K.; Izatt, R. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 749-751.
- (31) Bradshaw, J. S.; Maas, G. E.; Lamb, J. D.; Izatt, R. M.; Christensen, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 467-474.
- (32) Schmidt, B.; Ehlert, D. K. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3999-4002.
- (33) Picot, A.; Feuvrie, C.; Barsu, C.; Malvolti, F.; Le Guennic, B.; Le Bozec, H.; Andraud, C.; Toupet, L.; Maury, O. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 399-411.
- (34) Chessa, G.; Canovese, L.; Visentin, F.; Santo, C.; Seraglia, R. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1755-1763.
- (35) Kato, Y.; Okada, S.; Tomimoto, K.; Mase, T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4849-4851.
- (36) Gryko, D.; Gryko, Daniel T.; Sierzputowska-Gracz, H.; Piatek, P.; Jurczak, J. *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 156-166.
- (37) Gryko, D. T.; Peogoncak, A.; Kozacuteminacuteski, W.; Piaogontek, P.; Jurczak, J. *Supramol. Chem.* **2000**, *12*, 229 - 235.
- (38) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.
- (39) Chinchilla, R.; Najera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874-922.
- (40) Janka, M.; Anderson, G. K.; Rath, N. P. *Organometallics* **2004**, *23*, 4382-4390.
- (41) Richardson, C.; Reed, C. A. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4750-4755.
- (42) Ziesse, R.; Suffert, J.; Youinou, M.-T. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6535-6546.
- (43) Hagihara, N.; Sonogashira, K.; Yatake, T.; Tohda, Y.; Takahashi, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 291 - 292.
- (44) James, S. L.; Younus, M.; Raithby, P. R.; Lewis, J. *Organomet. Chem.* **1997**, *543*, 233-235.
- (45) Lu, W.; Mi, B. X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C. M.; Zhu, N.; Lee, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958-4971.
- (46) Sonogashira, K.; Takahashi, S.; Hagihara, N. *Macromolecules* **1977**, *10*, 879-880.
- (47) Che, C. M.; Lu, W.; Mi, B. X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Zhu, N.; Lee, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958-4971.
- (48) Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Zhu, N.; Lee, S.-T.; Che, C.-M. *Chem. Comm.* **2002**, 206-207.
- (49) Liu, X.-J.; Feng, J.-K.; Meng, J.; Pan, Q.-J.; Ren, A.-M.; Zhou, X.; Zhang, H.-X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 1856-1866.
- (50) Zhou, X.; Zhang, H.-X.; Pan, Q.-J.; Xia, B.-H.; Tang, A.-C. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8809-8818.
- (51) Didier, P.; Ortman, I.; Kirsch-De Mesmaeker, A.; Watts, R. J. *Inorg. Chem.* **2002**, *32*, 5239-5245.
- (52) Plummer, E. A.; Hofstraat, J. W.; Cola, L. D. *Dalton Trans.* **2003**, 2080-2084.
- (53) Clark, M. L.; Diring, S.; Retailleau, P.; McMillin, David R.; Ziesse, R. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7168-7179.
- (54) Ward, M. D.; Lazarides, T.; Adams, H.; Pope, S. J. A.; Sykes, D.; Faulkner, S.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B.; Clegg, W.; Harrington, R. W.; Ronson, T. K. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9299-9313.
- (55) Cummings, S. D.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1949-1960.
- (56) Yam, V. W.-W.; Chan, K. H.-Y.; Wong, K. M.-C.; Chu, B. W.-K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6169-6173.
- (57) Camerel, F.; Ziesse, R.; Donnio, B.; Bourgogne, C.; Guillon, D.; Schmutz, M.; Iacovita, C.; Bucher, J.-P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2659-2662.
- (58) Romanovskiy, V. N.; Babain, V. A.; Alyapyshev, M. Y.; Smirnov, V.; Herbst, R. S.; Law, J. D.; Todd, T. A. *Sep. Sci. Technol.* **2006**, *41*, 2111.

- (59) Arena, G.; Contino, A.; Longo, E.; Sciotto, D.; Spoto, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 2287-2289.
- (60) Ronson, T. K.; Lazarides, T.; Adams, H.; Pope, S. J. A.; Sykes, S.; Faulkner, D.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B.; Clegg, W.; Harrington, R. W.; Ward, M. D. *Chem. Eur. J.*, **2006**, 9299-9305.

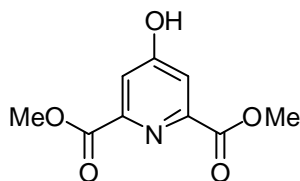
PARTIE EXPERIMENTALE

Nomenclature :

Les attributions en RMN sont basées sur cette numérotation sauf mention contraire.



Diméthyl 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylate (1)

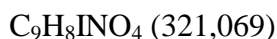
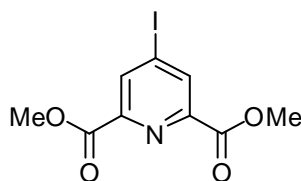


$C_9H_9NO_5$ (211,171)

De l'acide sulfurique concentré (1,2 ml) est ajouté au goutte-à-goutte à une solution à 0°C de l'acide chélidamique (2 g, 10,9 mmol, 1 éq.) dans le méthanol (40 mL). La réaction est mise à reflux durant 20h. La réaction est refroidie à 0°C puis le milieu est amené à pH 6-7 avec une solution aqueuse de K_2CO_3 (sat.). Une première extraction à l'éther diéthylique à pH 6-7 permet d'enlever des impuretés. La phase aqueuse est amenée à pH 5 avec de l'acide chlorhydrique et est extraite à l'éther diéthylique. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ et filtrée avant que le solvant soit évaporé sous pression réduite. Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche (1,36 g, 59%).

RMN 1H (200 MHz ; $(CD_3)_2CO$) : 4,05 (s, 6H, CH_3) ; 7,75 (s, 2H, H_{ar})

Diméthyl 4-iodopyridine-2,6-dicarboxylate (2)

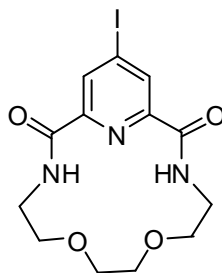


Dans un ballon sous atmosphère inerte, de l'iodure de tétrabutylamonium (10,5 g, 28,41 mmol, 6 éq.) est ajouté à une solution de pentoxyde de phosphore (5,4 g ; 37,88 mmol, 8 éq.) dans du toluène distillé (70 mL). Le mélange est chauffé 1h à 80°C, puis le diester de l'acide chélidamique (1 g, 4,74 mmol, 1 éq.), en solution dans 60 mL de toluène distillé, est transféré par canule. Après 5h au reflux, la solution est refroidie jusqu'à température ambiante, sans agitation (mélange biphasique). Le surnageant est récupéré et mis à agiter avec de l'eau (30 mL) durant 1/2h. Du toluène (45 mL) est ajouté au résidu marron contenu dans le 1^{er} ballon et est mis à agiter 1h à reflux, le surnageant est ensuite récupéré pour subir le même traitement que le premier. Les phases sont séparées puis la phase aqueuse est extraite trois fois avec du dichlorométhane. Avant réunion des phases organiques, le toluène est évaporé partiellement et le résidu est repris avec un minimum de dichlorométhane. Les phases organiques réunies sont alors séchées sur sulfate de magnésium et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le produit désiré est obtenu sous la forme d'un solide blanchâtre (1,375 g, 90%).

RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 8,67 (s, 2H, $\text{H}^{3\text{py}'}$) ; 4,03 (s, 6H, OMe).

RMN ^{13}C [^1H] (75 MHz ; CDCl_3) : 174,32 (C=O) ; 148,69 ($\text{C}^{2\text{py}'}$) ; 137,61 ($\text{C}^{3\text{py}'}$) ; 107,61 ($\text{C}^{4\text{py}'}$) ; 53,94 (OMe).

4-iodo-bis(amido)-pyridine (3)



$C_{13}H_{16}IN_3O_4$ (405,188)

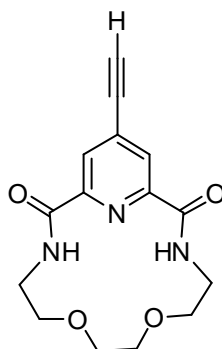
Sous atmosphère inerte, la 2,2'-(éthylènedioxy)-diéthylamine (222 mg, 1,5 mmol, 1éq.) est ajoutée à une solution du diester **2** (482 mg, 1,5 mmol, 1éq.) dans 15 mL de méthanol distillé. La solution est laissée 7 jours sous agitation et sous atmosphère inerte. Le solvant est évaporé sous pression réduite puis le résidu est chromatographié sur gel de silice (chloroforme/méthanol/toluène, de 99/0,5/~0,5 à 97,5/2/0,5). Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche (412 mg, 70%).

Spectrométrie de masse haute résolution $[M+H]^+$ pour $C_{13}H_{16}IN_3O_4$: m/z calculé 406,0263, mesuré 406,0244.

Analyse élémentaire pour $C_{13}H_{16}IN_3O_4$: calculée C, 38,54% ; H, 3,98% ; N, 10,37% ; trouvée C, 38,34% ; H, 3,97% ; N, 10,36%.

RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 8,78 (2H, s, NH) ; 8,64 (2H, s, $H^{3py'}$) ; 3,77 (4H, s-large, CH_2 , H^c) ; 3,71 (4H, m, CH_2 , H^b), 3,67 (4H, m, CH_2 , H^a).

RMN ^{13}C [1H] (75 MHz ; $CDCl_3$) : 116,17 (C=O) ; 148,73 ($C^{2py'}$) ; 133,40 ($C^{3py'}$) ; 109,09 ($C^{4py'}$) ; 71,11 (C^c) ; 68,79 (C^b) ; 39,26 (C^a).

4-éthylnyl-2,6-bis(amido)-pyridine (4)

Sous atmosphère inerte, du triméthylsilylacétylène (60 mg, 0,61 mmol, 1,2 éq.) est ajouté à une solution dégazée du bisamide **3** (200 mg, 0,51 mmol, 1 éq.), de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (18 mg, 0,03 mmol, 0,05 éq.) et de l'iodure de cuivre (10 mg, 0,05 mmol, 1 éq.) dans 5 mL d'un mélange tétrahydrofurane/triéthylamine (4/1). Après une nuit et conversion complète (CCM, SiO_2 , dichlorométhane/méthanol/toluène, 98,2/1/~0,8), la solution est filtrée sur gel de silice puis les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le résidu est repris avec du dichlorométhane et lavé avec de la saumure. Le solide noir est repris avec 5 mL de dichlorométhane puis mis en solution dans 5 mL d'un mélange méthanol/eau (95 : 5), et 2 mL d'une solution saturée de carbonate de potassium sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité jusqu'à conversion complète (CCM, SiO_2 : dichlorométhane/méthanol/toluène (94/5/~1)). De la saumure est ajoutée et la phase aqueuse est extraite trois fois avec du dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Une chromatographie sur gel de silice (dichlorométhane/méthanol/toluène (94,2/5/~0,8) permet d'obtenir le produit désiré sous forme d'une poudre blanche (112 mg, 80%).

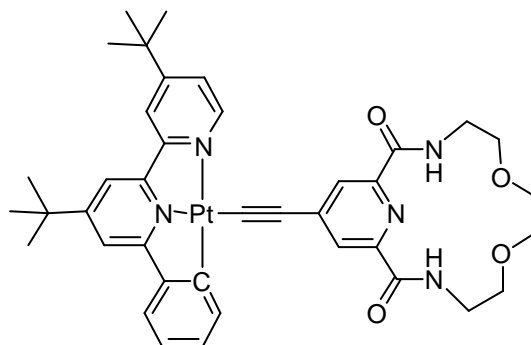
Spectrométrie de masse haute résolution $[\text{M}+\text{Na}]^+$ pour $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$: m/z calculé 326,1116, mesuré 326,1116.

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$: calculée C, 59,40%, H, 5,65%, N, 13,85%, trouvée C, 59,08%, H, 5,72%, N, 13,65%.

RMN ^1H (500 MHz ; CDCl_3) : 8,82 (s, 2H, NH) ; 8,31 (s, 2H, $\text{H}^{3\text{py'}}$) ; 3,77 (s, 4H, CH_2^c) ; 3,75 (m, 4H, CH_2^b) ; 3,68 (m, 4H, CH_2^a) ; 3,47 (s, 1H, H^b).

RMN ^{13}C [^1H] (125 MHz ; CDCl_3) : 162,07 (C=O) ; 148,54 ($\text{C}^{2\text{py'}}$) ; 134,16 ($\text{C}^{4\text{py'}}$) ; 126,07 ($\text{C}^{3\text{py'}}$) ; 84,11 (C^b) ; 80,20 (C^a) ; 70,75 (C^c) ; 68,50 (C^b) ; 38,85 (C^a).

[N[^]N[^]C]Pt-C≡C-[2,6-bis(amido)-pyridine] (5)



$C_{39}H_{43}N_5O_4Pt$ (840,868)

Dans un tube de Schlenk [C[^]N[^]N]PtCl (144 mg, 0,25 mmol) et la 4-éthynyl-2,5-bis(amide)-pyridine (154 mg, 0,53 mmol, 2,1 éq.) sont mis en solution dans 10 mL de diisopropylamine distillée et 10 mL de dichlorométhane distillé. Le mélange est dégazé plusieurs fois à basse température. De l'iodure de cuivre (I) (5 mg, 25.10⁻³ mmol, 0,1 éq.) est ajouté puis le mélange est agité à 40°C jusqu'à conversion complète (CCM SiO₂: CH₂Cl₂/CH₃OH/C₆H₅CH₃ (91/8/1)). Les solvants sont évaporés puis le brut est repris avec du dichlorométhane. La phase organique est lavée avec de la saumure, séchée sur sulfate de magnésium et évaporée sous pression réduite. Une chromatographie sur gel de silice (dichlorométhane/méthanol/toluène (94/5/~1)) permet d'obtenir le produit désiré sous forme d'un solide marron d'aspect huileux (154 mg, 73%).

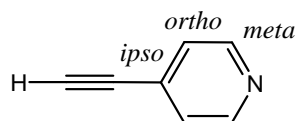
Spectrométrie de masse haute résolution [M+H]⁺ pour C₃₉H₄₃N₅O₄Pt : m/z calculé 839,2941, mesuré, 839,2925.

Analyse élémentaire pour C₃₉H₄₃N₅O₄Pt, H₂O : calculée C, 54,54%, H, 5,28%, N, 8,15% ; trouvée, C, 54,32%, H, 5,04%, N, 7,89%.

RMN ¹H (300 MHz ; CDCl₃) : 8,97 (d, 1H, ³J = 5,7 Hz, H^{6py}) ; 8,92 (dd, 2H, ³J = 4,4 Hz, N-H) ; 8,28 (s, 2H, H^{ortho}) ; 7,85 (m, 2H, H^{3py} et H^{phe6}) ; 7,56 (m, 3H, H^{5py}, H^{3py*} et H^{5py*}) ; 7,37 (dd, 1H, ³J = 7,7 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, H^{phe3}) ; 7,18 (ddd, 1H, ³J = 7,4 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, H^{phe4}) ; 7,07 (ddd, 1H, ³J = 7,5 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, H^{phe5}) ; 3,78 (s, 4H, H^c) ; 3,76 (m, 4H, H^b) ; 3,68 (m, 4H, H^a) ; 1,47 (s, 9H, *t*-Bu*) ; 1,46 (s, 9H, *t*-Bu).

RMN ^{13}C [^1H] (75 MHz ; CDCl_3) : 165,03 (C^{6py^*}) ; 163,92 (C^{4py^*}) ; 163,64 ($\text{C}^{4\text{py}}$) ; 163,45 ($\text{C}=\text{O}$) ; 158,09 ($\text{C}^{2\text{py}}$) ; 154,43 (C^{2py^*}) ; 151,24 ($\text{C}^{\text{py}6}$) ; 147,75 (C^{meta}) ; 147,15 ($\text{C}^{2\text{phe}}$) ; 141,79 ($\text{C}^{1\text{phe}}$) ; 140,70 (C^{ipso}) ; 138,44 ($\text{C}^{6\text{phe}}$) ; 131,34 ($\text{C}^{4\text{phe}}$) ; 126,25 (C^{ortho}) ; 124,71 ($\text{C}^{5\text{py}}$) ; 124,18 ($\text{C}^{3\text{phe}}$) ; 123,72 ($\text{C}^{5\text{phe}}$) ; 120,31 (C^β) ; 119,28 ($\text{C}^{3\text{py}}$) ; 115,60 (C^{5py^*}) ; 114,73 (C^{3py^*}) ; 103,84 (C^α) ; 70,78 (CH_2^c) ; 68,73 (CH_2^b) ; 38,84 (CH_2^a) ; 35,98 ($\text{C}_{\text{IV}}^{\text{py}^*}$) ; 35,74 ($\text{C}_{\text{IV}}^{\text{py}}$) ; 30,55 ($\text{C}^{t\text{-Bu}^*}$) ; 30,37 ($\text{C}^{t\text{-Bu}}$).

4-éthylnylpyridine (6)



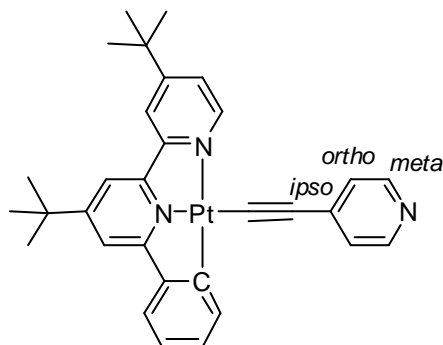
$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$ (103,121)

L'hydrochlorure de la 4-bromopyridine (1g, 5,14 mmol, 1 éq.) est agité une nuit dans 30 mL d'un mélange THF/ $i\text{-Pr}_2\text{NH}$ (1 : 1) pendant une nuit. A cette solution, sont ajoutés $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (36 mg, 0,05, mmol, 0,01 éq.), CuI (10 mg, 0,05 mmol, 0,01 éq.) puis TMSA (61 mg, 6,2 mmol, 1,2 éq.) et le mélange est agité 20 h à T.A.. Le solvant est alors évaporé sous pression réduite et le résidu noir est repris avec de l'éther diéthylique et filtré sur alumine. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le brut est directement engagé dans 30 mL de méthanol et 3 mL de soude (2 M) sont ajoutés. Après 2 h, la solution est concentrée sous pression réduite et repris avec un mélange eau/dichlorométhane. La phase aqueuse est extraite au dichlorométhane. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu est chromatographié sur gel de silice (Pentane/éther diéthylique, 7/3) et le produit est obtenu sous forme d'une poudre jaune (201 mg, 38%).

RMN ^1H (300 MHz ; CDCl_3) : 8,51 (d, 2H, H_{ar} , $^3J = 6$ Hz) ; 7,37 (s, 2H, H_{ar} , $^3J = 6$ Hz) ; 3,31 (s, 1H, $H\text{-C}\equiv$).

RMN [^1H] ^{13}C (75 MHz ; CDCl_3) : 150,2 (CH) ; 130,7 (C_{ipso}) ; 126,5 (CH) ; 81,3 ($\text{H-C}\equiv$) ; 82,3 ($\text{-C}\equiv\text{CH}$).

[N[^]N[^]C]Pt-C≡C-pyridine (7)



Dans un tube de Schlenk, de l'hydruide de sodium (100 mg, 2,71 mmol, 12 éq.) est ajouté dans 20 mL de méthanol anhydre à 0°C, alors la 4-éthynyl-pyridine (200 mg, 0,23 mmol, 1,8 éq.) est ajoutée. La solution est soigneusement dégazée avant d'être agitée à température ambiante pendant 30 min sous atmosphère inerte. (N[^]N[^]C-^tBu-pbpy)PtCl (200 mg, 0,35 mmol, 1 éq.) est ajouté et la solution est agitée une nuit à 40°C. De la saumure est ajoutée et la phase aqueuse est extraite avec du dichlorométhane. La phase organique est séchée sur MgSO₄ avant d'être concentrée sous pression réduite. Le produit est repris dans le dichlorométhane et filtré sur alumine. Après évaporation du solvant sous pression réduite, une chromatographie sur alumine (dichlorométhane, dichlorométhane/acétate d'éthyle 7/3) permet d'obtenir le produit désiré sous la forme d'une poudre jaune (108 mg, 53%).

Analyse élémentaire pour C₃₁H₃₁N₃Pt : calculée, C, 58,12% ; H, 4,88% ; N, 6,56% ; mesuré, C, 58,18% ; H, 5,01% ; N, 6,43%.

RMN ¹H (300 MHz ; CDCl₃): 9,02 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 5,71 Hz, ³J_{Pt-H} = 18 Hz, H^{6py}) ; 8,46 (d, 2H, ³J = 6,07 Hz, H^{meta}) ; 7,86 (ddd, 1H, ³J_{H-H} = 7,42 Hz, ³J_{Pt-H} = 64 Hz, ⁴J_{H-H} = 1,1 Hz, H^{6phe}) ; 7,84 (d, 1H, ⁴J_{H-H} = 1,04 Hz, H^{3py}) ; 7,57 (s, 1H, H^{5py*}) ; 7,56 (s, 1H, H^{3py*}) ; 7,52 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 5,74 Hz, ⁴J_{H-H} = 1,84 Hz, H^{5py}) ; 7,38 (m, 3H, H^{ortho}, H^{3phe}) ; 7,16 (ddd, 1H, ³J_{H-H} = 7,34 Hz, ³J_{H-H} = 6 Hz, ⁴J_{H-H} = 1,36 Hz, H^{5phe}) ; 7,06 (ddd, 1H, ³J_{H-H} = 7,50 Hz, ³J_{H-H} = 6,2 Hz, ⁴J_{H-H} = 1,36 Hz, H^{4phe}) ; 1,46 (s, 9H, *t*-Bupy*) ; 1,43 (s, 9H, *t*-Bupy).

RMN ¹³C [¹H] (75 MHz ; CDCl₃): 165,12 (C^{6py*}) ; 163,83 (C^{4py*}) ; 163,67 (C^{4py}) ; 158,08 (C^{2py}) ; 154,40 (C^{2py*}) ; 151,52 (C^{6py}) ; 149,19 (C^{meta}) ; 147,09 (C^{2phe}) ; 141,89 (C^{1phe}) ; 138,41 (C^{6phe}) ; 136,94 (C^{ipso}) ; 131,34 (C^{5phe}) ; 126,29 (C^{ortho}) ; 124,61 (C^{5py}) ; 124,22 (C^{3phe}) ; 123,72 (C^{4phe}) ; 119,22 (C^{3py}) ; 115,58 (C^{5py*}) ; 114,81 (Xβ) ; 114,55 (C^{3py*}) ; 104,09 (C^α) ; 36,01 (C^{IVpy*}) ; 35,74 (C^{IVpy}) ; 30,57 (C^{t-Bupy*}) ; 30,35 (C^{t-Bupy}).

Voltampérométrie cyclique

Les potentiels d'oxydation-réduction du complexe **5** (en absence et en présence de plomb (II)) ont été mesurés par voltampérométrie cyclique dans l'acétonitrile (concentration proche de 10^{-3} M) à une vitesse de balayage de 200 mV.s^{-1} . Bu_4NClO_4 a été utilisé comme électrolyte support (concentration voisine de 0,1 M), une Electrode au Calomel Saturé a servi de référence (ECS, EECS/ENH = 246 mV, ENH : Electrode Normale à Hydrogène). L'électrode de travail et la contre électrode étaient respectivement une électrode de platine et un fil de platine. La fenêtre de balayage choisie, de -2 V à 2 V.

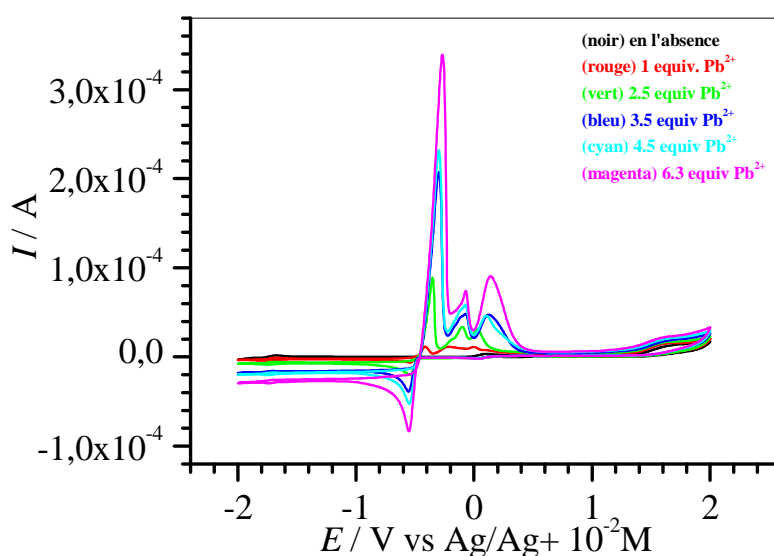


Figure 1 : 1 mM complexe Pt(II) + 1.06 mM FeCp2 dans CH_3CN + 0.1 M Bu_4NClO_4 en l'absence et présence de $\text{PbClO}_4, x \text{ H}_2\text{O}$. Pt ($8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$) electrode de travail.

Vague d'oxydation du platine (II) en platine (III) :

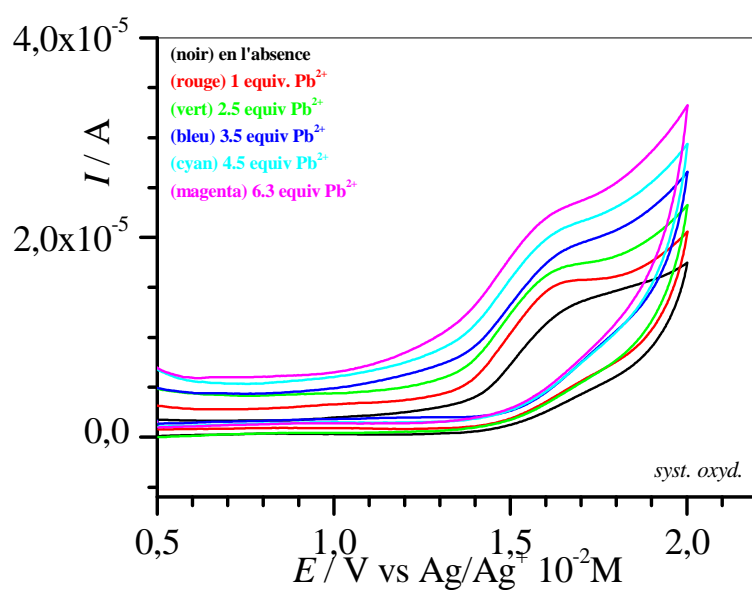


Figure 2 : 1 mM complexe Pt(II) + 1.06 mM FeCp2 dans CH_3CN + 0.1 M Bu_4NClO_4 en l'absence et présence de $\text{PbClO}_4, x \text{H}_2\text{O}$. Pt ($8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$) électrode de travail.

Vague de réduction du ligand phénylbipyridine :

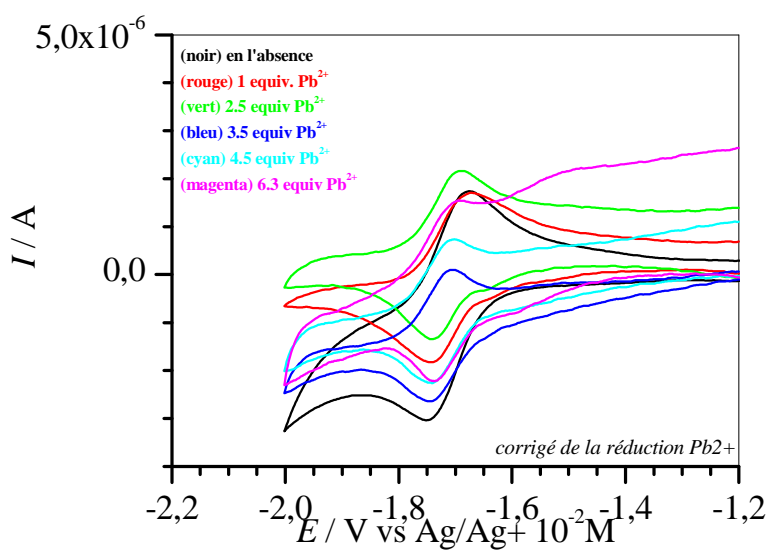


Figure 3 : 1 mM complexe Pt(II) + 1.06 mM FeCp2 dans CH_3CN + 0.1 M Bu_4NClO_4 en l'absence et présence de $\text{PbClO}_4, x \text{H}_2\text{O}$. Pt ($8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$) électrode de travail.

CHAPITRE IV :

Synthèse et propriétés photophysiques de complexes de platine (II) cyclométallés à ligand éthynylflavonol.

Application à la détection de sels de métaux de transition et alcalino-terreux.

1. Introduction.

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'association de dérivés des flavonoïdes, comme récepteurs de cations métalliques, au système $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]Pt$, au travers d'un pont conjugué de type acétylure (Schéma 1). Il était attendu que, l'oxygène du carbonyle intervenant dans la complexation des cations par les flavonoïdes, de fortes perturbations électroniques, au niveau de ce récepteur, pourraient être transmises au centre métallique via le pont π -conjugué (Schéma 1). Par conséquent, ces perturbations pourraient être mises en évidence par spectrométrie d'absorption et d'émission.

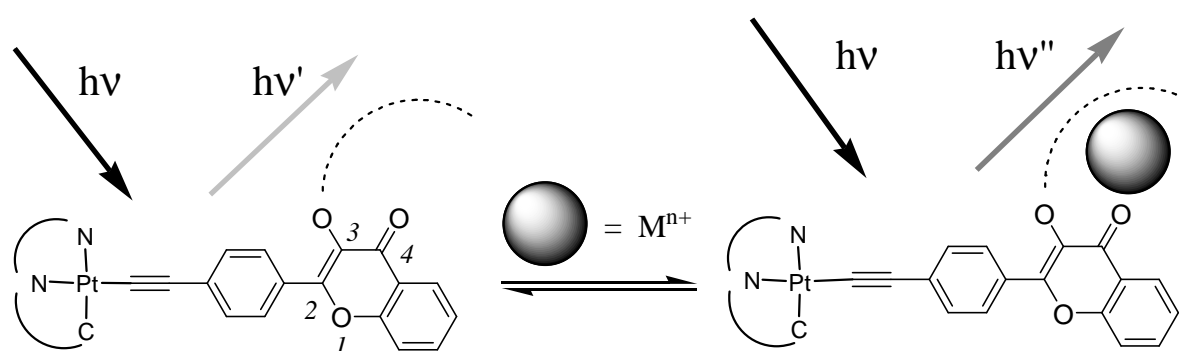


Schéma 1 : Principe de la reconnaissance d'un cation avec un récepteur de type flavonoïde.

Afin d'induire plus de sélectivité au sein du récepteur (Schéma 2), nous avons choisi d'alkyler l'oxygène O³ par un bras polyéther de longueur variable. De plus, les flavonoïdes étant des composés organiques fluorescents, il nous a semblé intéressant d'étudier comment ils participent aux propriétés photophysiques des complexes de platine (II), au sein du modèle choisi.

Je présenterai dans un premier temps la famille des flavonoïdes ainsi que les travaux précédemment réalisés sur leurs propriétés de complexation au travers d'une introduction bibliographique. Je développerai ensuite la synthèse des complexes $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]-Pt-C\equiv C-FVL-OR$ **7a-d** (Schéma 2) que nous avons réalisé, puis leur caractérisation par spectroscopie RMN ¹H et structures obtenues par diffraction des rayons X. Enfin, je décrirai les résultats obtenus concernant leurs propriétés de complexation vis-à-vis de cations de métaux de transition et de cations alcalino-terreux par spectrométrie UV-visible et d'émission.

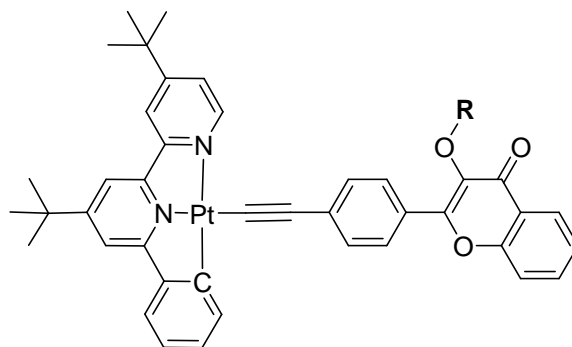


Schéma 2 : Complexes étudiés, 7a, R = -Me ; 7b, R = -CH₂CH₂OMe ; 7c, R = -(CH₂CH₂O)₂Me ; 7d, R = -(CH₂CH₂O)₃Me.

2. Présentation des flavonols.

Les flavonoïdes sont des composés phénoliques largement représentés dans la nature avec plus de 4000 composés identifiés. Cette famille est subdivisée en sept classes (Schéma 3).

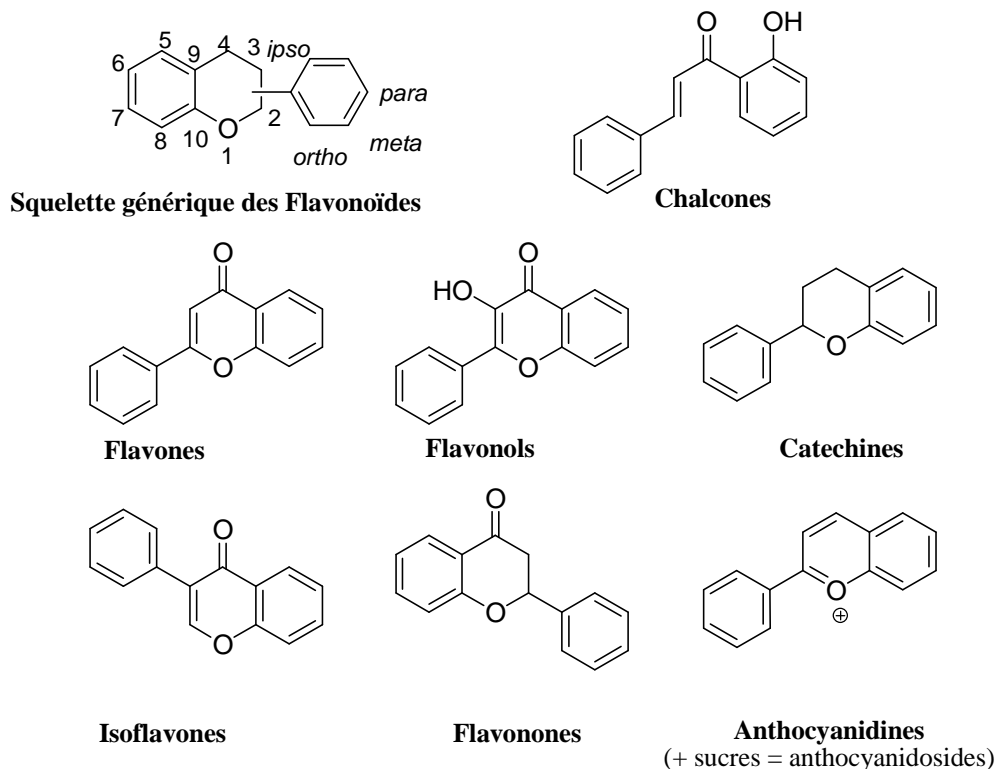


Schéma 3 : Les différentes classes des flavonoïdes.

Ces métabolites secondaires des plantes, responsables de la couleur jaune des fruits, des fleurs et de l'amertume de certains fruits, entrent dans notre alimentation (oignons, pommes, thé...). On peut ainsi citer la α -L-rhamose-1,2- β -D-Glucose-naringine du pamplemousse. Ils sont étudiés par les scientifiques, du chimiste au biologiste, pour les propriétés antioxydantes des polyphénols en général.¹ Il a été montré que les flavones et les flavonols (ou hydroxyflavones) jouent un rôle positif vis-à-vis des maladies coronariennes.^{2,3}

De nombreuses études portent actuellement sur ces composés organiques du fait de leur omniprésence dans la nature, de leur diversité et de leurs fonctions aisément modifiables (hydroxyles, acides carboxyliques...). En effet, ils jouent un rôle important en biochimie des sols et des eaux, ainsi qu'en chimie des polluants. Les flavonoïdes sont notamment connus pour leurs propriétés chélatantes envers les métaux grâce à leur structure comprenant un grand nombre de sites complexants : acides carboxyliques, phénols et carbonyles. De plus, certains de ces composés peuvent être synthétisés et modifiés. Ces aspects ont particulièrement retenu notre attention au même titre que leurs propriétés optiques.

Les spectres d'absorption des flavonols présentent deux bandes principales, la première entre 320 et 380 nm et la seconde entre 240 et 270 nm.⁴ Ces composés présentent un intérêt particulier par leurs propriétés de luminescence. En effet, leur émission est située entre 480 et 580 nm, et présente une sensibilité à la nature du solvant et à l'environnement chimique. De plus, leur émission peut être perturbée par un transfert intramoléculaire de proton à l'état excité (ESIPT : Excited State Intramolecular Proton Transfert).⁴⁻⁶ (Schéma 4)

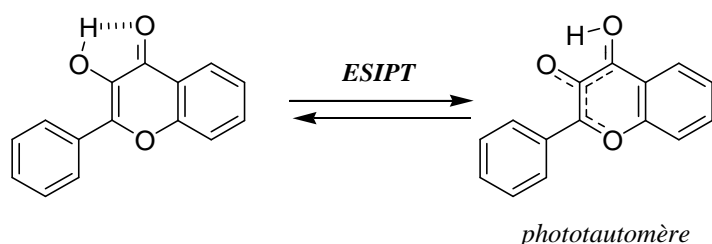


Schéma 4 : Transfert de Proton à l'état excité.

Roshal *et al.* ont montré que l'ESIPT est fortement perturbé par la nature du solvant. Dans l'acétonitrile, la présence de liaisons hydrogène entre le proton de l'hydroxyle et le solvant diminue le transfert du proton.^{7,8} La présence de groupes donneurs en *para* du phényle diminue l'acidité du proton, en augmentant la charge électronique sur l'oxygène de l'hydroxyle, et l'ESIPT s'en trouve alors diminué.

Les dérivés des flavonols sont utilisés en chimie analytique pour la détermination de la concentration de certains cations tels que le gallium (III), thorium (III) et le scandium (III).⁹ Ces considérations nous permettent d'introduire une propriété essentielle des flavonoïdes : la complexation des cations métalliques. Des études, remontant à une dizaine d'années, ont été menées sur la complexation des cations métalliques des groupes 1 (Li^+ et Na^+) et 2 (Mg^{2+} , Ba^{2+} et Ca^{2+}) par des flavonols. Roshal *et al.* ont montré que les flavonols forment deux types de complexation (Schéma 5) avec, dans les deux cas, un rapport sonde : substrat de 1 : 1. Dans le cas du magnésium (II), les auteurs ont montré qu'il y a formation d'un chélate entre le carbonyle et l'hydroxylate alors que, pour le baryum (II), la complexation n'entraîne pas la déprotonation de l'hydroxyle.¹⁰

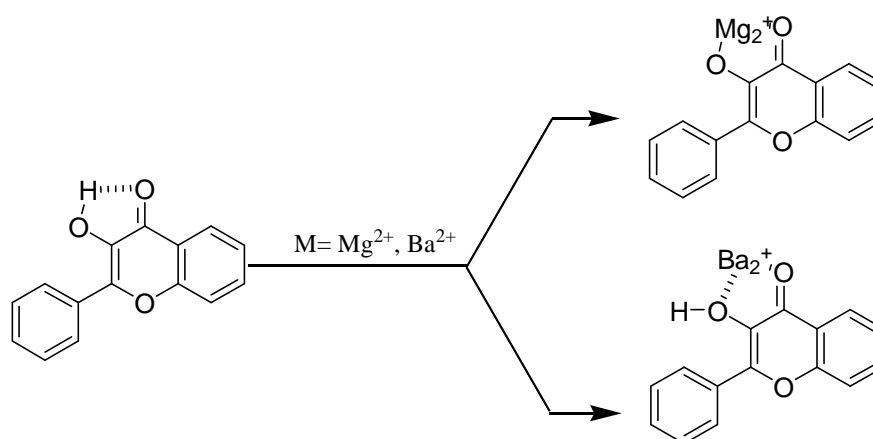


Schéma 5 : Différents modes de complexation des cations par le flavonol.

Roshal *et al* ont également étudié le comportement des dérivés des flavonoïdes substitués en *para*, soit par une couronne monoaza-éther, soit par un groupement diméthylamino (Schéma 6) en présence de perchlorate de magnésium (II) et de perchlorate de baryum (II). Le groupement diméthylamino n'a pas de propriété complexante des cations métalliques mais, du fait de ses propriétés électroniques de donneur d'électron, il permet d'accroître le pouvoir complexant du carbonyle par une modification de charge (système donneur-accepteur, Schéma 7).

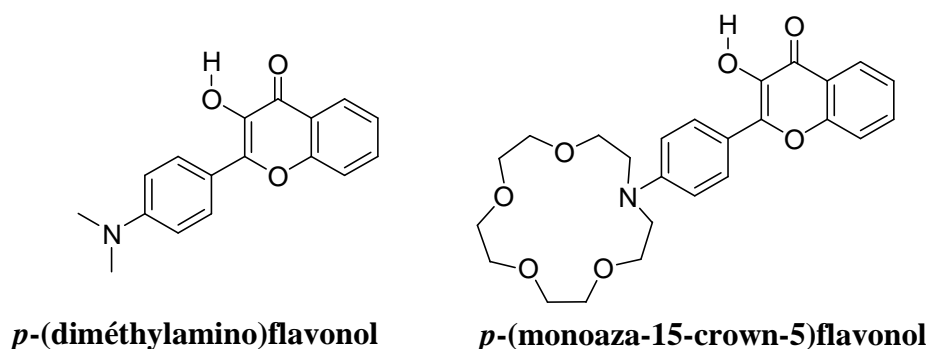


Schéma 6 : Composés étudiés par Roshal *et al.*

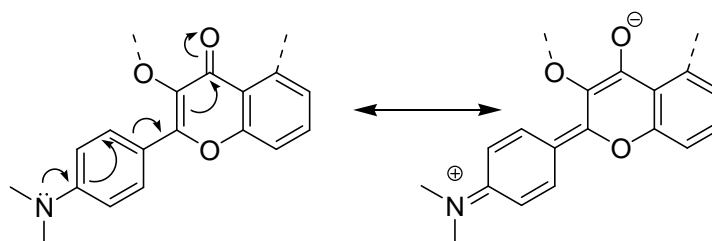


Schéma 7 : Système donneur-accepteur.

La présence du groupement monoaza-éther couronne, apte à complexer le magnésium (II) et le baryum (II), permet de comparer la sélectivité de ce site complexant par rapport à la pince formée par le carbonyle et l'hydroxyle de la flavone. Les auteurs montrent que le premier équivalent de magnésium (II) se complexe préférentiellement au niveau de la pince, puis au niveau de la monoaza-éther couronne. Dans le cas du baryum (II), la complexation se fait dans le sens inverse, c'est-à-dire préférentiellement au niveau de la couronne monoaza-éther, puis dans la pince. Ces informations peuvent être corrélées aux modes de complexation / chélation de la pince, différents pour ces deux cations.¹⁰ De plus, les études en émission indiquent, dans le cas d'un équivalent de baryum (II), que ce dernier est éjecté de la couronne lors de l'irradiation de la molécule et que le cation se complexe alors préférentiellement, à l'état excité, au niveau de la « pince ».¹¹ Il s'agit donc d'un exemple assez rare de système complexant où il est possible de déplacer l'équilibre de complexation du métal par voie photochimique.

Les constantes de stabilité des complexes 1 : 1 ont été déterminées par étude des spectres d'absorption (Tableau 1).

	Mg²⁺	Ba²⁺
<i>p</i>-(monoaza-crown-15)flavonol	2,25 ± 0,07	2,40 ± 0,02
<i>p</i>-(diméthylamine)flavonol	1,71 ± 0,02	0,7 ± 0,1

Tableau 1 : log(Ks), C_{récepteur} = 10⁻⁵ M, ajout de sel de perchlorate C_{cation} = 2 M dans l'acétonitrile.

L'étude de la 3-méthoxyflavone avec ces deux cations (Mg²⁺ et Ba²⁺) montre que l'alkylation de l'hydroxyle empêche la participation de l'oxygène O³ à la complexation. Il en résulte un nouveau mode de complexation où seul le carbonyle participe à la coordination du cation métallique (Schéma 8), ce qui montre son rôle prépondérant lors de la complexation de cation.

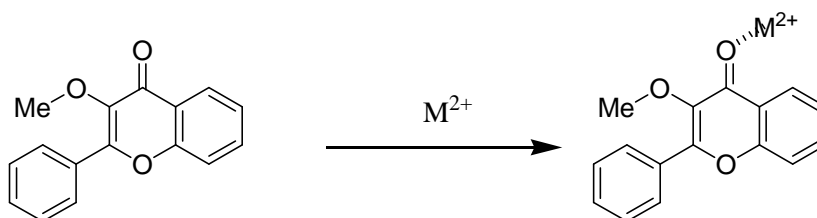


Schéma 8 : Complexation lors de l'alkylation de l'oxygène O³.

D'autres dérivés des flavonoïdes ont été étudiés par Wu *et al.* en présence de cations alcalino-terreux (Mg^{2+} et Ca^{2+}) et alcalins (Li^+ et Na^+).¹² L'alkylation de l'hydroxyle par une chaîne polyéthylène glycol cyclique permet de faire varier la sélectivité. La substitution du phényle en *para* par un groupement électrodonneur diméthylamino (D : donneur) permet d'augmenter la densité électronique du carbonyle (A : accepteur) et il y a donc mise en place d'un système *push-pull* qui permet d'améliorer les propriétés de complexation et la luminescence (Schéma 9).

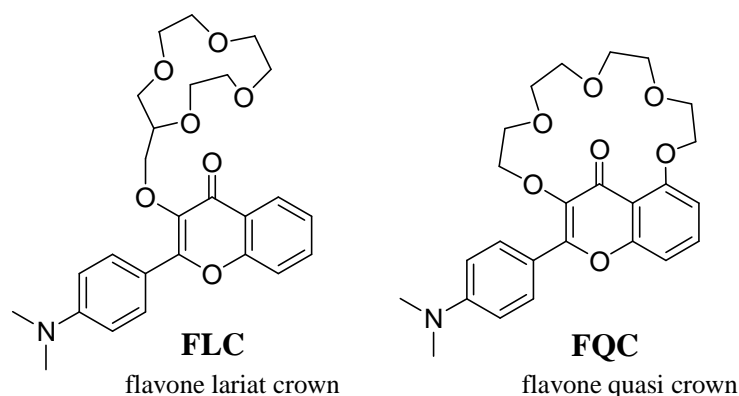


Schéma 9 : Composés étudiés par Wu *et al.*

L'addition des cations métalliques induit un déplacement bathochrome de la bande d'absorption de plus basse énergie, correspondant au transfert de charge $\text{D}(\text{amino}) \rightarrow \text{A}(\text{C}=\text{O})$, ainsi que le montre le travail du groupe de Wu.¹² Ces derniers ont également étudié l'évolution de la fréquence de vibration de la liaison $\text{C}=\text{O}$ et en présence de sels (LiClO_4 , $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ et $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) par spectroscopie Infra-Rouge. Ainsi, ils montrent que la fréquence de vibration diminue lors de la complexation et de façon proportionnelle au rayon ionique du cation (de 1634 cm^{-1} pour FLC seul à 1625 cm^{-1} en présence de Mg^{2+}), en accord avec une diminution de la densité électronique. Le groupement carbonyle participe donc à la complexation (Schéma 10), ce qui est en accord avec le déplacement bathochrome observé sur le spectre d'absorption (augmentation du caractère accepteur du carbonyle).

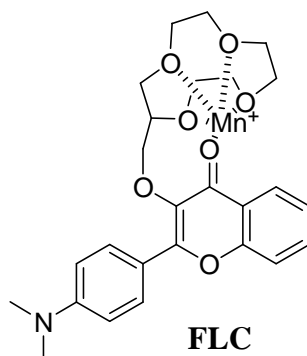


Schéma 10 : Complexation d'un cation par FLC.

Les constantes de stabilité (Ks) ont été déterminées par spectrométrie d'absorption et d'émission par Wu *et al* (Tableau 2).¹² Aucun de ces deux composés n'a d'affinité pour le sodium (I) mais on peut remarquer, dans le cas du magnésium (II), que la valeur du Ks est meilleure que celle publiée par Roshal *et al* ($\log K_{s_{\text{diméthylamino}}} = 1,71$ et $\log K_{s_{\text{monoaza}}} = 2,40$).¹¹ Ceci s'explique, tout d'abord, par la préférence du magnésium (II) à se complexer au niveau du carbonyle, dont la densité électronique est augmentée de fait de la présence du groupement amino, et surtout par la présence des oxygènes des éthers qui stabilisent le complexe.

	Li ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
FQC (abs.)	1,51 ± 0,01	2,98 ± 0,02	3,19 ± 0,01
FQC (em.)	1,68 ± 0,02	3,19 ± 0,02	3,34 ± 0,01
FLC (abs.)	-	3,38 ± 0,02	5,52 ± 0,03
FLC (em.)	-	3,27 ± 0,04	5,48 ± 0,02

Tableau 2 : $\log (K_s)$, $C_{\text{ligand}} = 10^{-2} \text{ M}$, ajout de sel de perchlorates
 $C_{\text{cation}} = 2 \text{ M}$ dans l'acétonitrile.

Pour chacun des cations, le rapport récepteur : substrat déterminé est de 1 : 1 et l'ajout de cations provoque une extinction partielle de la fluorescence.

L'étude des propriétés de complexation des dérivés flavonoïdes a été étendue à de nouvelles classes de cations métalliques (Pb²⁺, Al²⁺,...). Ainsi Cornard *et al.* ont mis en évidence les propriétés de complexation de la 3-hydroxyflavone [3HF], 5-hydroxyflavone [5HF] et 3',4'-dihydroxyflavone (*para*, *meta*-dihydroxyflavone) [3',4'-diHF] (Schéma 11) vis-à-vis des cations de métaux de transition (Al³⁺, Pb²⁺) par spectrométrie UV-visible dans le méthanol. Les changements obtenus sur les spectres d'absorption sont impressionnants (Figure 1) et les auteurs ont pu calculer les constantes de stabilité (Tableau 3).¹³

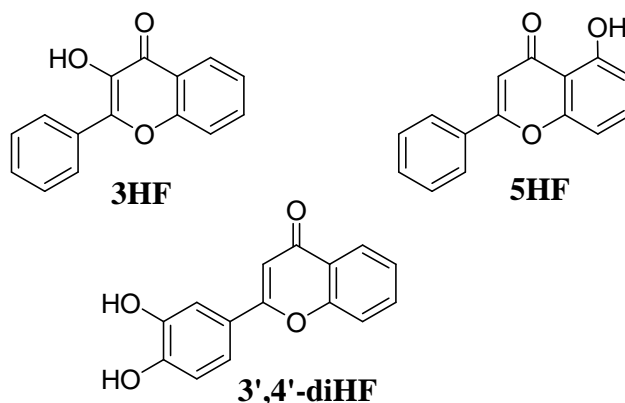


Schéma 11 : Composés étudiés par Cornard *et al.*

	ratio (R : S)	log [Ks(Pb ²⁺)]	ratio (R : S)	log [Ks(Al ³⁺)]
3HF	1 : 1	4,97	2 : 1	12,3
5HF	1 : 1	4,51	1 : 1	6,5
3',4'-diHF	2 : 1	8,82	1 : 1	6,7
	1 : 1	5,09		

Tableau 3 : R = récepteur, S = substrat, C (HF) = 4.10^{-5} M, C (M) de 4.10^{-7} M à 4.10^{-2} M, dans le méthanol.

Les différentes hydroxyflavones ont un rapport récepteur : substrat de 1 : 1, à l'exception de la 3HF avec l'aluminium (III) et 3'4' diHF qui présente un premier équilibre avec un rapport 2 : 1.

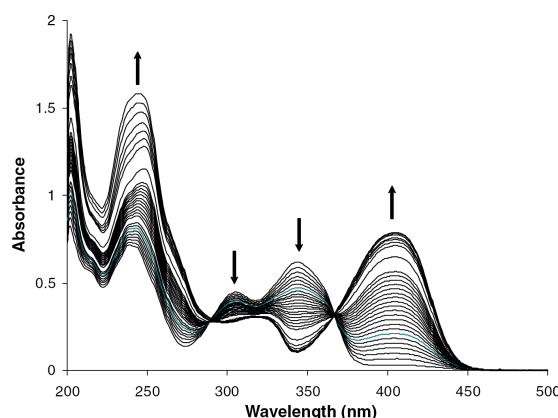


Figure 1 : Spectre UV-visible, de 3HF dans le méthanol avec ajout progressif de PbCl₂, de 0 à 3 équivalents.

Ces différents résultats ont conduit Fillaut *et al* à développer des complexes de ruthénium possédant des dérivés de 3'-hydroxyflavone en tant que récepteurs potentiels de cations de métaux de transition.¹⁴ Il a été montré que le carbonyle participe à la complexation des cations, induisant des changements électroniques qui se répercutent sur l'ensemble du système π -conjugué. Ces changements pourront donc avoir une influence sur le centre métallique situé en *para* du phényléthynyle. Une première étude, réalisée au laboratoire, a consisté à étudier des acétylures de ruthénium incorporant un flavonoïde (*trans*-[MeCNRu(dppe)₂]PF₆) (Schéma 12).

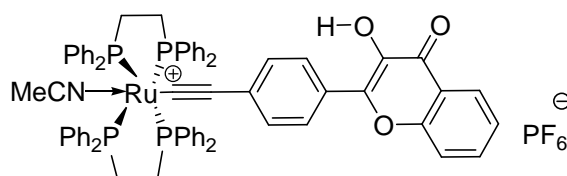


Schéma 12 : Composé [MeCNRu (dppe)₂{C≡C-FLVOH}]PF₆.

Le complexe *trans*-[MeCNRu(dppe)₂{C≡C-FLVOH}]PF₆ montre une sensibilité importante au plomb (II) en absorption, ce qui se traduit par l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption. Cependant, cette réponse n'est pas sélective. En effet, des modifications du spectre d'absorption sont notées pour le magnésium (II), le cadmium (II) et dans une moindre mesure pour le calcium (II), alors que les autres cations (Li⁺ et Ba²⁺) testés n'ont aucune incidence (Figure 2).

La réponse en fluorométrie est spécifique puisque seule l'addition de plomb (II) provoque une modification notable du spectre d'émission, sous la forme d'une extinction de luminescence (Figure 2).

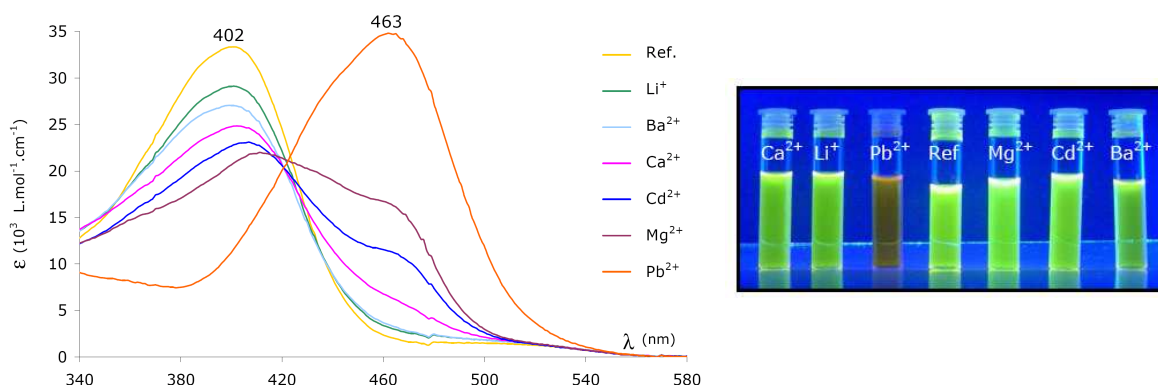


Figure 2 : Gauche : Spectres d'absorption UV-visible de *trans*-[MeCNRu(dppe)₂{C≡C-FLVOH}]PF₆ (298K, 2,1.10⁻⁴ M) en présence de différents cations. Droite : Solution du même composé en présence de cations exposées à une lumière UV de 365 nm.

L'alkylation de l'oxygène O³ permet à la fois de stabiliser l'hydroxyflavone, en empêchant l'ESIPT, et d'introduction de différentes chaînes poly-éthers afin de faire varier la sélectivité.¹⁵

3. Synthèse et caractérisation des complexes de platine à ligand éthynylflavonol.

3.1. Molécules cibles.

Sur la base de ces résultats, nous avons décidé de synthétiser les complexes de platine (II) **7a-d** (Schéma 13) afin d'étudier leurs propriétés de complexations vis-à-vis différents cations alcalino-terreux (Mg^{2+} , Ca^{2+} et Ba^{2+}) et cations de métaux de transition (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} et Cd^{2+}) par spectrométrie d'absorption et d'émission.

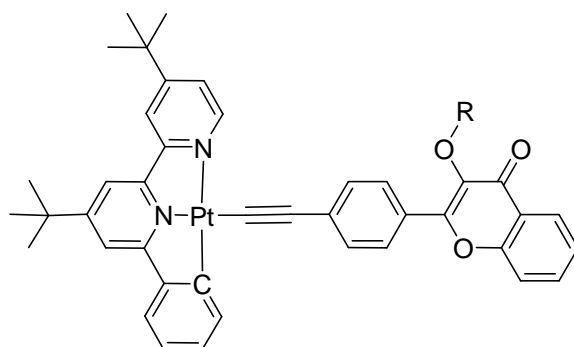


Schéma 13 : complexes étudiés, **7a**, R = -Me ; **7b**, R = -CH₂CH₂OMe ; **7c**, R = -(CH₂CH₂O)₂Me ; **7d**, R = -(CH₂CH₂O)₃Me.

L'étape clé de cette synthèse des complexes **7a-d** est le couplage entre le chlorure de (phényl-terbutylbipyridine)platine ([C^NN]PtCl) et le *p*-éthynylflavonoïde (Schéma 14).

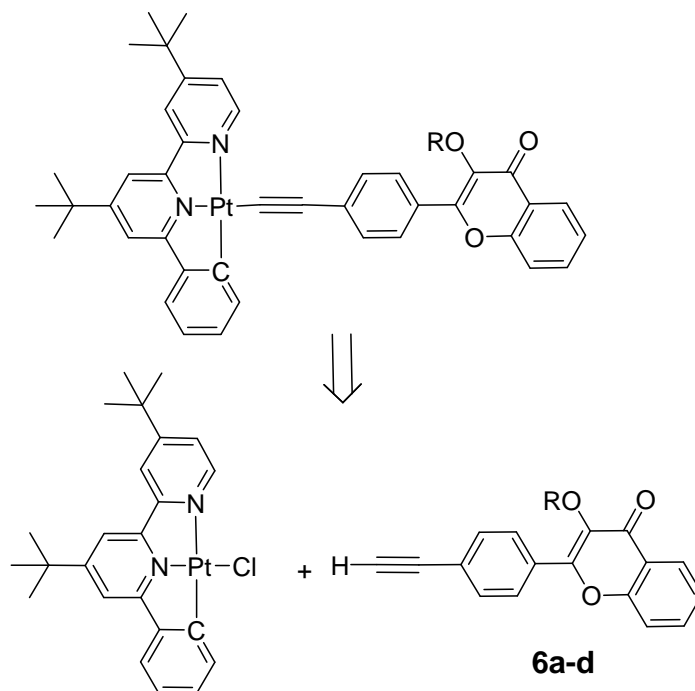


Schéma 14 : Couplage entre l'éthynylflavonoïde et le dérivé chloré cyclométallé de platine (II), **a**, R = Me ; **b**, R = CH₂CH₂OMe ; **c**, R = (CH₂CH₂O)₂OMe ; **d**, R = (CH₂CH₂O)₃OMe.

3.2. Synthèse des composés *p*-éthynylflavonols 6a-d.

Les composés 4'-éthynylflavonoïdes **6a-d** (Schéma 16) sont issus d'une synthèse multi-étapes dont la rétrosynthèse met en évidence les différentes voies possibles (Schéma 15).

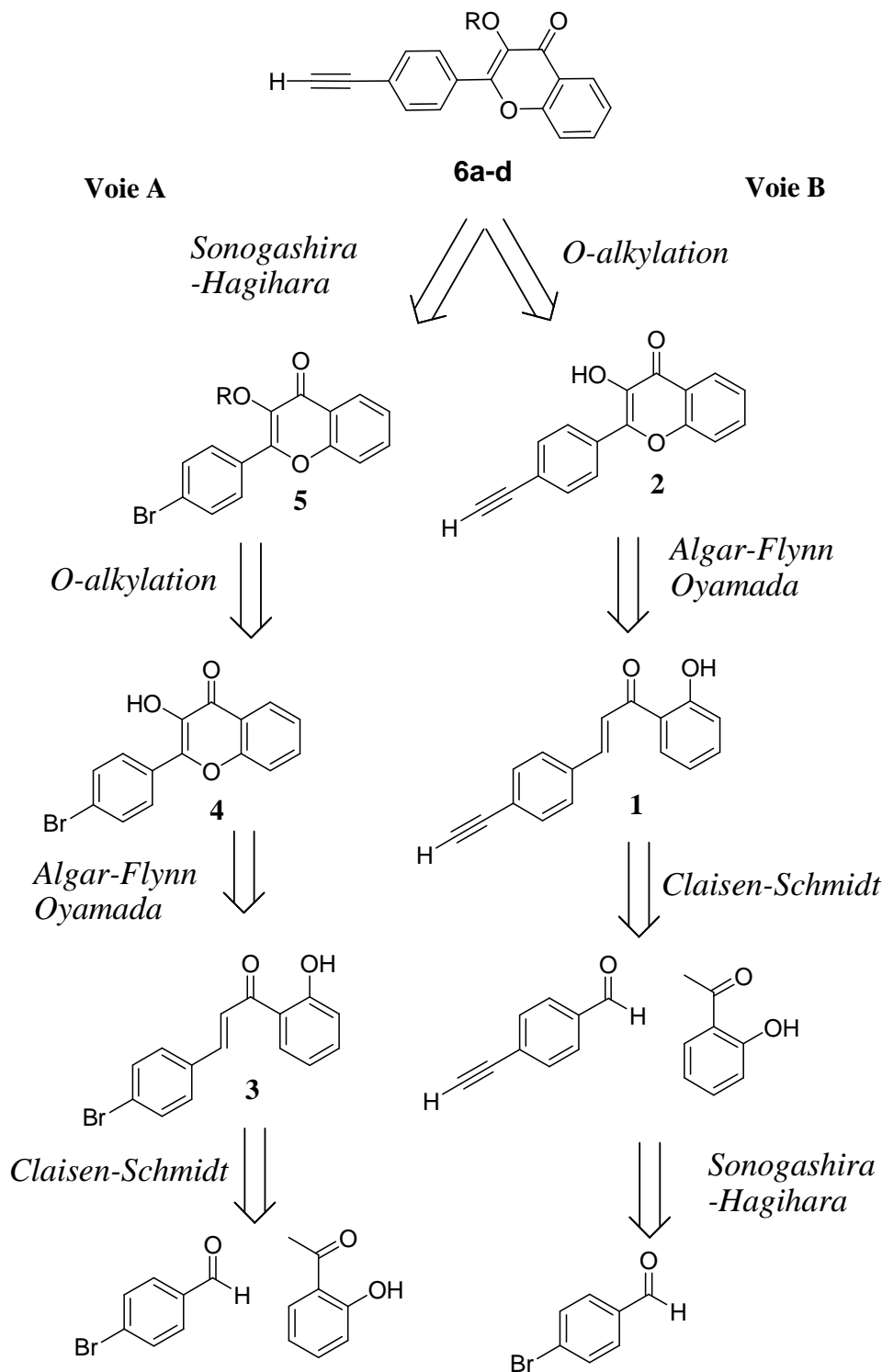


Schéma 15 : Deux rétrosynthèses présentant l'obtention des composés clés 6a-d.

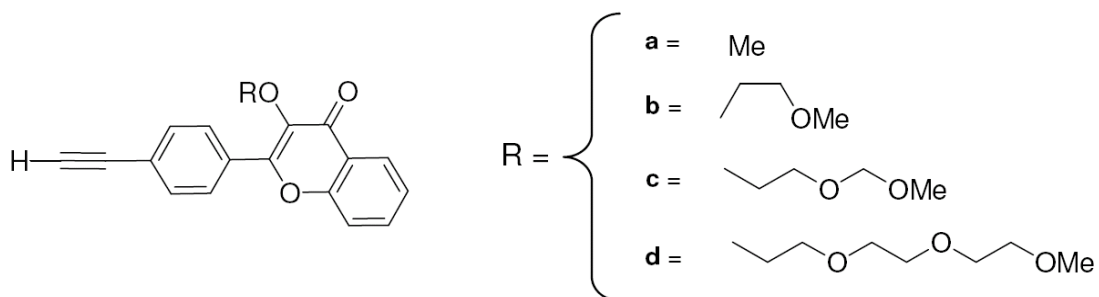


Schéma 16 : Composés 6a-d.

La synthèse par la voie B des composés **6a-d**, via le *p*-éthynyl-hydroxyflavone, a été mise au point au laboratoire.¹⁵ Cependant, cette voie ne permet pas d'obtenir le *p*-éthynyl-3-hydroxyflavone avec des rendements satisfaisants. Nous avons donc entrepris d'étudier la voie A, pour obtenir **6a-d** en réalisant le couplage au palladium après la O-alkylation.

La première étape passe par une réaction de Claisen-Schmidt entre le 4-bromobenzaldéhyde et la 2'-hydroxyacétophénone. Cette réaction, dont le mécanisme général est décrit ci-dessous, permet d'obtenir les chalcones **1** et **3** en faisant réagir, au reflux du méthanol, l'aldéhyde approprié, la 2'-hydroxyacétophénone et du dihydroxyde de baryum (II) durant une nuit. Après hydrolyse acide et purification, les chalcones sont obtenues avec des rendements de 75-85%.¹⁶

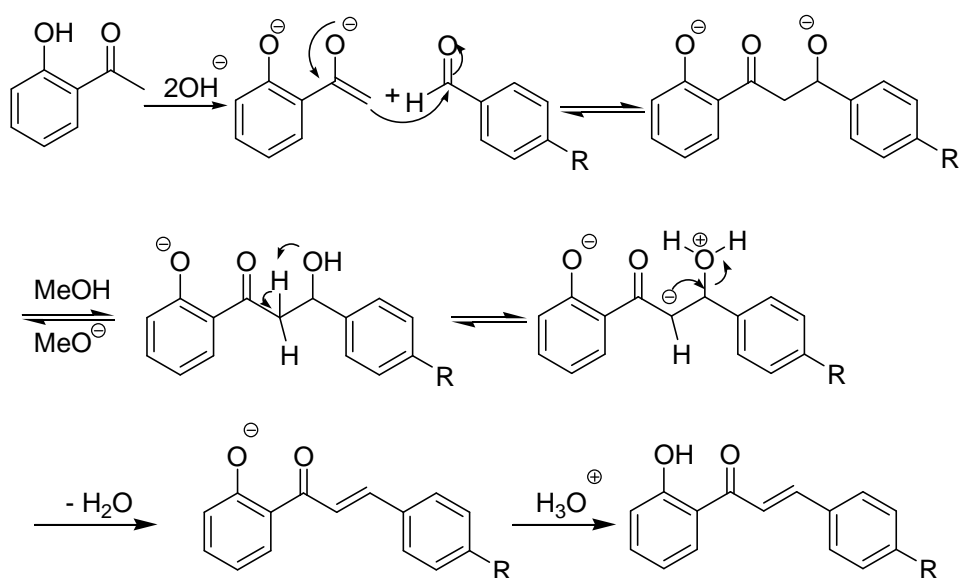


Schéma 17 : Mécanisme de condensation entre 2'-hydroxyacétophénone et le benzaldéhyde (R = -Br ou -C≡CH).

La cyclisation intramoléculaire oxydante, qui permet d'obtenir la flavone, est dite de Flynn-Oyamada (Schéma 18) et elle met en jeu de l'hydroxyde de soude et du peroxyde d'hydrogène dans un mélange diméthylsulfoxyde / eau maintenu à une température comprise entre 0°C et 10°C pendant l'addition.¹⁶⁻¹⁸ Après hydrolyse et purification par recristallisation la 4'-hydroxyflavone est obtenue sous forme d'une poudre jaune avec des rendements variant de 20% à 50%.

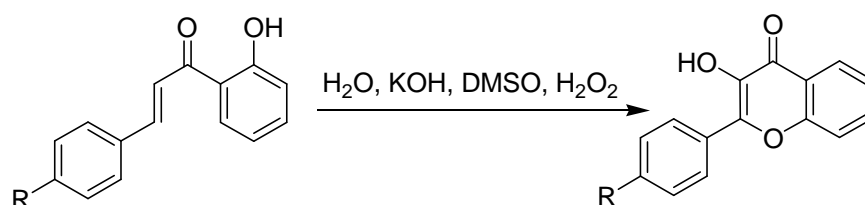


Schéma 18 : réaction de Flynn-Oyamada.

Le mécanisme de cette réaction est mal connu. Une première proposition a été faite en 1948 par Geissman et Fukushima, faisant intervenir une époxydation de l'oléfine en α,β de la cétone (Schéma 19).¹⁹ L'époxyde est ensuite ouvert par le phénolate, préférentiellement en β , ce qui conduit après oxydation à la flavone. L'attaque en α aboutit à l'aurone, composé majoritaire lorsqu'il y a un substituant électrodonneur en position 6.

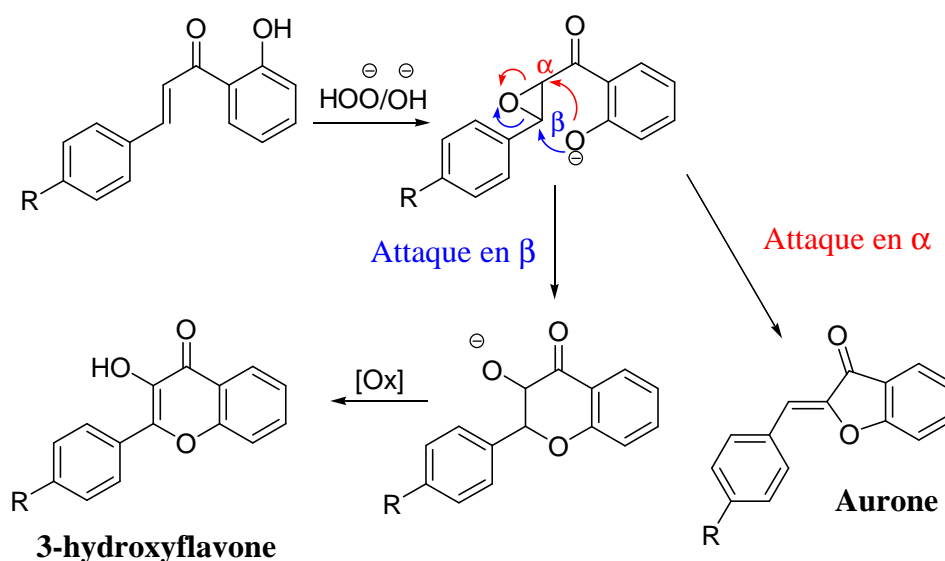


Schéma 19 : Mécanisme de Geissman et Fukushima.

Dean et Podimuang ont proposé, en 1965, un autre mécanisme ne faisant pas intervenir d'époxyde.²⁰ La cyclisation intramoléculaire se fait par une addition de Mikael sur la cétone α,β -insaturée et une attaque successive ou concomitante de l'énolate sur le peroxyde d'hydrogène.

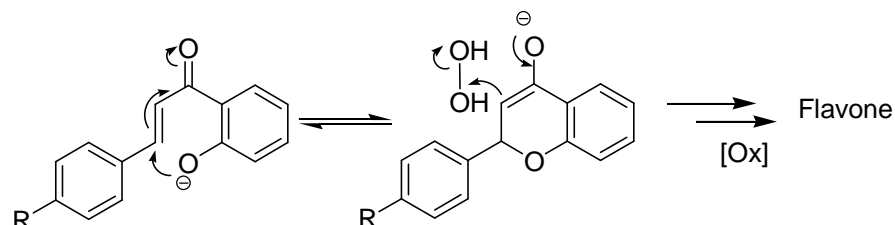


Schéma 20 : Mécanisme de Dean et Podimuang

L'étape suivante consiste en une réaction de Williamson, entre la flavone et un halogénure d'alkyle ($R = \text{Me}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OMe}$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_2\text{Me}$ et $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_3\text{Me}$). Elle ne nécessite pas de condition particulière et se fait sans difficultés au reflux de l'acétonitrile en présence d'un large excès de carbonate de potassium pulvérulent durant, une nuit (Schéma 21). Les produits résultants sont purifiés par chromatographie sur gel de silice (séparation de la flavone résiduelle) pour obtenir le produit désiré sous forme d'une poudre blanchâtre avec des rendements compris entre 80% et 92% (Tableau 4).

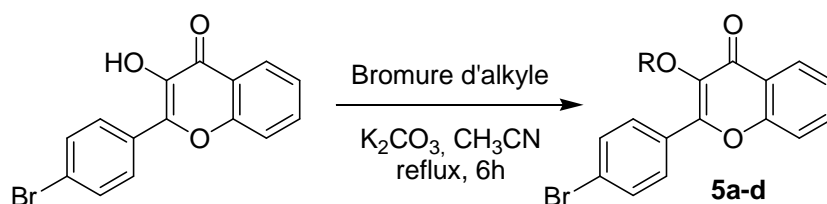


Schéma 21 : Réaction de Williamson, entre un bromure d'alkyle et la flavone.

halogénure d'alkyle	rendement
I-Me	90%
Br-CH ₂ CH ₂ -OMe	80%
Br-(CH ₂ CH ₂ -O) ₂ Me	81%
Br-(CH ₂ CH ₂ -O) ₃ Me	92%

Tableau 4 : Rendements de la réaction de Williamson avec les différents halogénures d'alkyles utilisés

Les produits **6a-d** sont facilement obtenus après déprotection des produits du couplage Sonogashira-Hagihara (Schéma 22) avec le TMSA.^{21,22} Le couplage se fait en présence d'iodure de cuivre, de $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ et de triméthylsilylacétylène dans un mélange tétrahydrofurane / triéthylamine à 60°C. Après purification par chromatographie sur gel de silice des intermédiaires silylés, la liaison $\text{Si}-\text{C}\equiv$ est clivée par hydrolyse en présence de carbonate de potassium dans un mélange méthanol/eau/dichlorométhane. Les produits **6a-d** sont obtenus avec des rendements satisfaisants sur ces deux étapes, variant de 60% à 88% (voir Tableau 5).

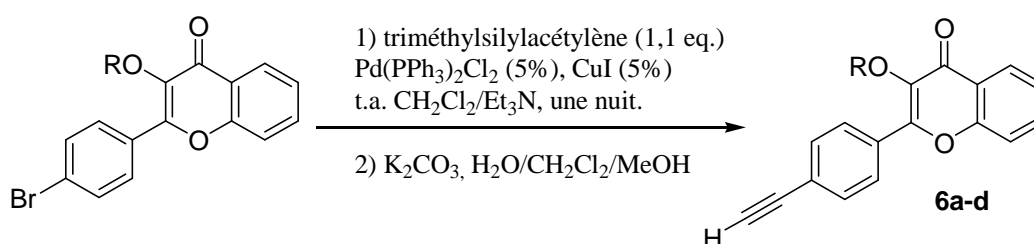


Schéma 22 : Réaction de Sonogashira-Hagihara.

R	rendement
~Me	63%
~ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OMe}$	69%
~ $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_2\text{Me}$	60%
~ $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_3\text{Me}$	88%

Tableau 5 : Rendements de la réaction de Sonogashira-Hagihara pour les différents composés **6a-d**.

3.3. Synthèse des complexes 7a-d.

3.3.1. Synthèse.

Parmi les nombreuses méthodes de synthèse des acétylures de platine, nous avons choisi d'utiliser deux protocoles. Le premier (A) est le couplage développé par Hagihara *et al* dans les années 1970, la réaction met en jeu une déhydrohalogénéation catalysée par le cuivre (I) en présence d'une amine et au reflux du solvant.²³⁻²⁶

Le complexe **9** et le dérivé *para*-éthynylflavonoïde (**6a-d**) sont mis en réaction en présence de iodure de cuivre dans un mélange soigneusement dégazé de diisopropylamine/dichlorométhane. Une chromatographie sur gel de silice suivie d'une recristallisation dans un mélange dichlorométhane / éther permet d'obtenir les complexes **7a-d**, sous forme d'une poudre orange, avec des rendements compris entre 60% et 66%. La recristallisation (dichlorométhane/éther diéthylique) est nécessaire afin de séparer l'alcyne du complexe parcequ'ils ont des R_f très proches.

La seconde méthode (B) met en jeu des conditions basiques avec la présence d'hydroxyde de soude dans du méthanol distillé.²⁷ L'alcyne est tout d'abord mis en solution dans la solution de soude méthanolique durant 30 min puis le complexe **9** est additionné et le milieu réactionnel est agité durant une nuit à 40°C. Ces dernières conditions sont plus avantageuses car elles ne requièrent ni d'effectuer le dégazage du milieu réactionnel, ni un reflux ; le choix de la méthode se fait selon la solubilité du substrat et sa stabilité en milieu basique.

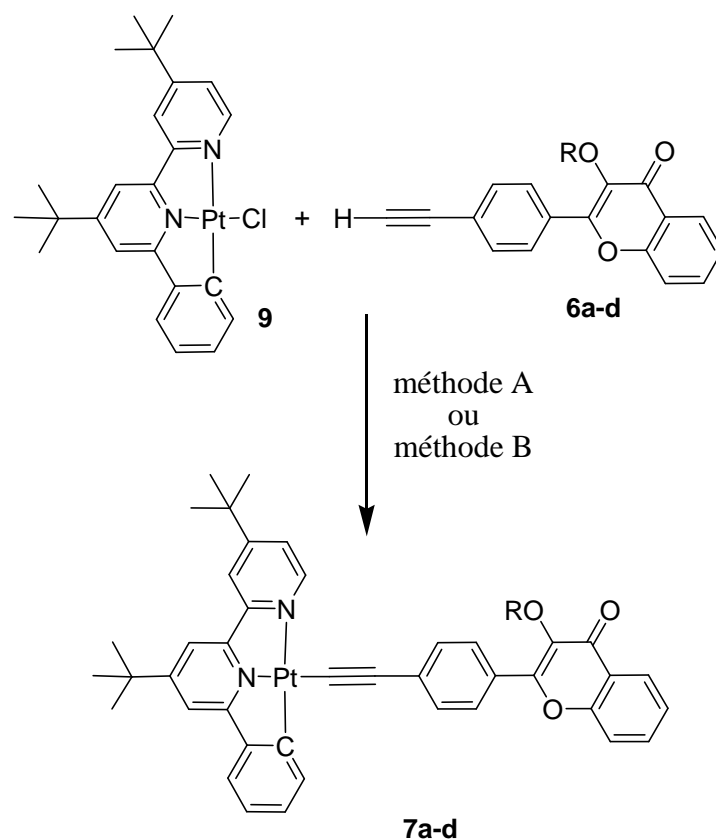


Schéma 23 : Méthode A : CuI, *i*-Pr₂NH/CH₂Cl₂, reflux, 48h ;
méthode B : NaOH, MeOH, 40°C, 1 nuit.

complexes	Méthode A	Méthode B
7a	60%	62%
7b	63%	60%
7c	66%	62%
7d	66%	-

Tableau 6 : Rendements des complexes 7a-d. Méthode
A : CuI *i*-Pr₂NH/CH₂Cl₂, 40°C ; Méthode B : NaOH,
MeOH 40°C.

Ces deux méthodes permettent d'obtenir les produits désirés **7a-d** sous la forme de poudre orange avec des rendements de 60-66% après une chromatographie sur gel de silice et une recristallisation (pentane/éther diéthylique).

3.3.2. Caractérisation des complexes 7a-d par spectroscopie RMN.

Ces complexes ont été caractérisés par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C , spectrométrie de masse haute résolution et analyse élémentaire.

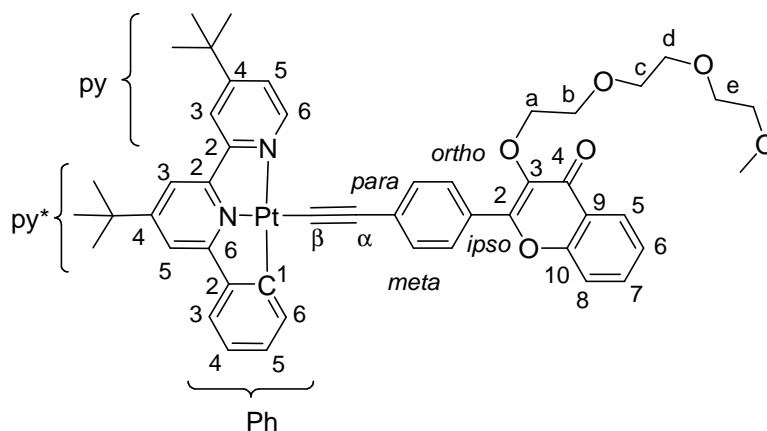


Figure 3 : Nomenclature utilisée pour les attributions en spectroscopie RMN.

En RMN ^1H , les signaux remarquables sont ceux qui couplent avec le platine (^{195}Pt), le proton $\text{H}^{6\text{py}}$ de la pyridine et le proton $\text{H}^{6\text{ph}}$ du phényle (Figure 4). Le proton de la pyridine subit un déblindage en passant de 9,03 ppm ($[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{PtCl}$) à, selon le complexe, 9,10-9,15 ppm. Le couplage avec le platine varie peu d'un composé à l'autre ($J_{\text{Pt-H}} = 12 \text{ Hz}$, complexe **7c**). Le proton $\text{H}^{6\text{ph}}$ du phényle montre un très fort couplage avec le platine ($J_{\text{Pt-H}} \approx 65 \text{ Hz}$).

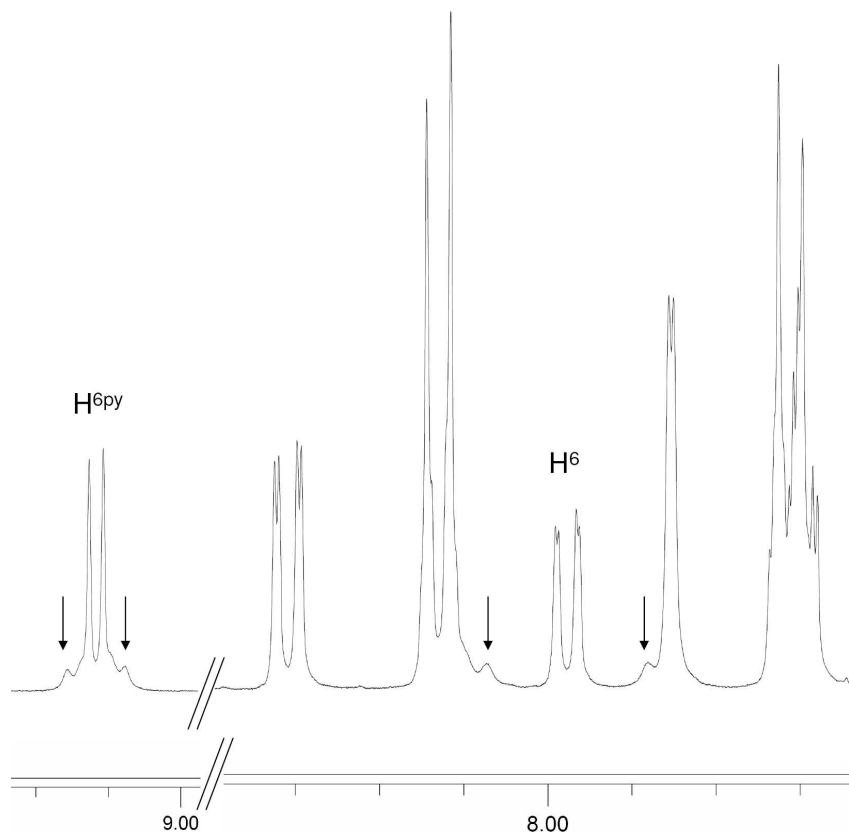
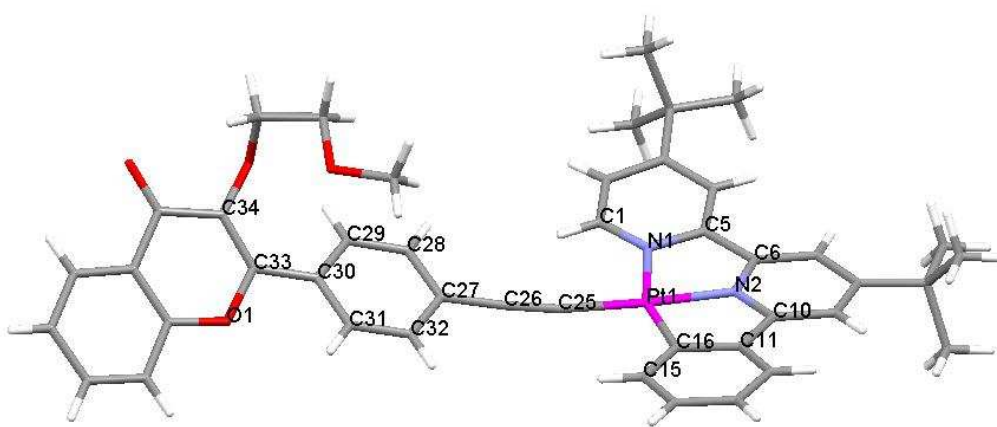


Figure 4 : Extraits du spectre RMN ^1H du produit **7a**, avec mise en évidence des couplages Pt-H.

3.3.3. Structures obtenues par diffraction des rayons X.

Nous avons obtenu des cristaux pour les composés **7b-d** par diffusion lente d'éther dans une solution de ces complexes dans le dichlorométhane. Leur structure a été résolue par diffraction des rayons X sur un diffractomètre Kappa CCD Nonius à l'Institut de Physique de Rennes (UMR 6251 CNRS) par le Dr Loïc Toupet. Les composés **7b-d** cristallisent dans un système cristallin triclinique : groupe d'espace P-1 (Figure 5). La géométrie autour du platine d⁸ est plan carré : elle est caractéristique des acétylures de platine à ligand cyclométallé.²⁸ Les structures se distinguent aussi par l'absence d'interactions Pt--Pt et π -- π , ce qui est attendu du fait la gêne stérique provoquée par les ter-butyles.

Figure 5 : Structure du composé **7b** obtenu par diffraction des rayons X.

On peut remarquer (Tableau 7) que l'accroissement de la chaîne polyéther n'a pas d'influence majeure sur les paramètres de maille qui sont équivalents d'un complexe à l'autre.

complexes	7b	7c	7d
formule brute	$C_{45}H_{44}N_2O_4PtCH_2Cl_2$	$C_{47}H_{48}N_2O_5PtCH_2Cl_2$	$C_{49}H_{48}N_2O_6PtCH_2Cl_2$
a (Å)	11,461(8)	11,3318(4)	11,3534(4)
b (Å)	13,090(9)	13,0629(6)	13,1431(4)
c (Å)	13,898(7)	16,0345(6)	14,3389(5)
α (°)	72,550(5)	109,655(7)	72,222(3)
β (°)	78,944(5)	100,999(8)	76,025(3)
γ (°)	81,270(6)	99,794(6)	82,550(3)
V (Å ³)	1942,5	2122,54	1973,53
Z	2	2	2

Tableau 7 : Principaux paramètres de maille obtenus par analyse cristallographique aux rayons X des complexes **7a-d**.

La structure présente une légère distorsion (Tableau 8a) entre le plan formé par le ligand phénylbipyridine autour du platine (II) (P1 : N1, N2, C16) et l'éthynylphényle (P2 : C27, C28, C32). Cette distorsion est commune aux différents complexes et présente un angle compris entre 21,30° (**7b**) et 23,94° (**7c**). Une telle distorsion est fréquente avec les acétylures de platine à ligand [*C[^]N[^]N*] et elle varie beaucoup d'un complexe à l'autre. Pour exemples, on peut citer les complexes rapportés par Che *et al.* dont les angles varient de 7° ([*C[^]N[^]N*]-Pt-C≡C-C₆H₄-Me) et 53,57° ([*C[^]N[^]N*]-Pt-C≡C-C₆H₅) (Tableau 8a).^{29,30}

complexes	angles (P1 : P2)	longueur des liaisons (Å)			
		Pt-N (Å)	Pt-N (Å)	Pt-C (Å)	Pt-C≡C-C (Å)
7b	21,30°	2,106	1,994	1,982	1,969 ; 1,230 ; 1,434
7c	23,35°	2,120	1,983	1,993	1,964 ; 1,209 ; 1,444
7d	23,93°	2,090	1,974	1,992	1,983 ; 1,235 ; 1,420
[<i>C[^]N[^]N</i>]-Pt-C≡C-Ph ²³	53,57°	2,124	1,987	1,992	1,970 ; 1,184 ; 1,450

a

complexes	angles (pyrone : éthynylphényle)
7b	28,60°
7c	19,93°
7d	21,21°

b

Tableau 8 : a) distances des liaisons autour du Platine et celles de l'alcyne, ainsi que l'angle de torsion entre les plans P1 (N1, N2, C16) et P2 (C27, C28, C32). [*C[^]N[^]N*]-Pt-C≡C-Ph : Che et al.^{23,31} b) angles observés entre la partie pyrone (O1, C33, C34) et la partie éthynylphényle (C29, C30, C31).

Les distances Pt-C16, Pt-N1, Pt-N2 et Pt-C25 sont en accord avec les distances rapportées dans la littérature pour des acétylures de platine (II) à ligand phénylbipyridine.^{29,30} De façon surprenante (Tableau 8b), l'état solide montre la non coplanarité de l'éthynylphényle et du noyau pyrone qui se caractérise par un angle compris entre 19° et 28°.

4. Propriétés photophysiques des complexes de Platine (II).

Après avoir étudié la synthèse et caractérisé les complexes **7a-d**, nous allons procéder à l'étude leurs propriétés en spectroscopie d'absorption et d'émission.

4.1. Spectres d'absorption.

Les spectres d'absorption des ligands H-C≡C-FLVOR (10^{-5} M, acétonitrile, 298 K) sont tous similaires. A titre d'exemple, le composé **6c** (H-C≡C-FLVO(CH₂CH₂O)₂OMe) présente un maximum à 305 nm ($21\,473\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et un épaulement à 325 nm ($19\,876\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) (Figure 6). Ces bandes larges peuvent être attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ par analogie avec les composés similaires de la littérature.⁴

Les spectres d'absorption des quatre complexes (**7a-d**) ont été réalisés dans l'acétonitrile à température ambiante. Ils présentent tous un aspect similaire (Figure 6), avec une bande large présentant plusieurs épaulements de 320 à 380 nm et une bande moins intense vers 420 nm. Ces bandes ont des coefficients d'extinction molaires similaires d'un complexe à l'autre (par exemple, env. $38\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour la bande la plus intense située à 370 nm) (Tableau 9), ce qui est cohérent avec une faible influence des groupements O-alkylés. La bande d'absorption intense à haute énergie centrée vers 370 nm est attribuée aux transitions intra-ligand (IL), ($\pi \rightarrow \pi^*$) du ligand phénylbipyridine (L). Celle autour de 330 nm correspond aux transitions (IL', $\pi \rightarrow \pi^*$) de l'éthylnylflavonoïde (L'), par analogie avec le spectre d'absorption du composé organique **6c**. La bande à plus basse énergie, entre 400-480 nm, est attribuée au transfert de charge du métal vers le ligand phénylbipyridine (MLCT), $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(C^{\wedge}N^{\wedge}N)$. Cette bande peut également inclure une bande de transfert de charge ligand éthylnylflavonoïde vers le ligand bipyridine (L'LCT), ce qui est généralement admis pour les complexes de type $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]\text{Pt}-C\equiv C-R$.³²

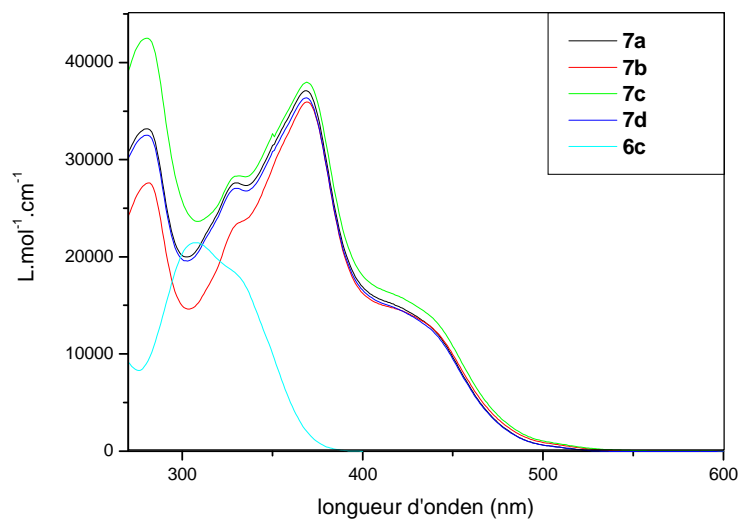


Figure 6 : Spectre d'absorption des complexes 7a-d et du ligand 6c (10^{-5} M, CH_3CN , 298K).

complexes	λ_{max} (nm) (ϵ , $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
7a	329 (24 500), 368 (38 300), 420 (3 300)
7b	329 (27 900), 368 (37 100), 420 (15 800)
7c	329 (23 200), 368 (35 900), 420 (14 500)
7d	329 (28 200), 368 (37 900), 420 (15 800)

Tableau 9 : Caractéristiques d'absorption des complexes 7a-d.

4.2. Spectres d'émission des complexes.

Les complexes **7a-d** sont luminescents et leurs spectres d'émission ont été étudiés par irradiation à 430 nm (MLCT) à température ambiante dans l'acétonitrile et le dichlorométhane, ainsi qu'à basse température (77 K) dans un mélange EPA (Ether/Isopentane/Ethanol, 5/5/2). Les mesures ont été réalisées dans des solvants dégazés et en présence d'oxygène (Tableau 10). Les spectres des complexes sont tous comparables à celui de **7b** (Figure 7).

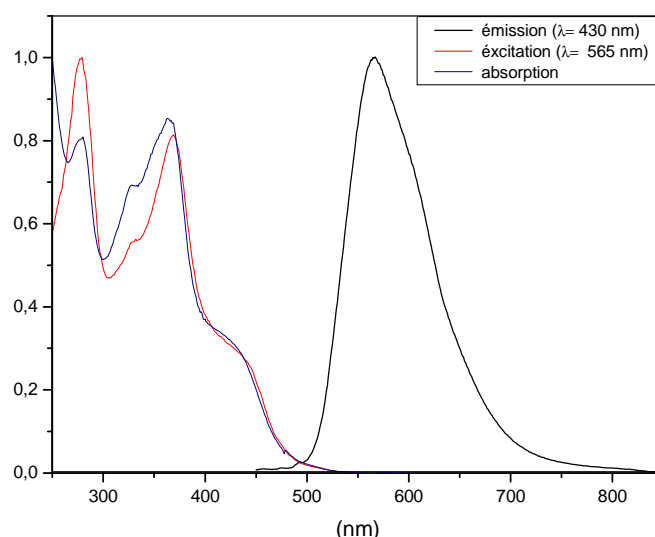


Figure 7 : Spectres normalisés d'absorption, d'émission ($\lambda_{exc}=430$ nm) et d'excitation ($\lambda_{em}=565$ nm) de **7b.**

complexes	solvants	λ_{max} (nm)	τ	ϕ
7a	CH ₃ CN ^a	565	12 μ s (156 ns) ^c	0,024
	CH ₂ Cl ₂ ^a	575	17 μ s (269 ns) ^c	0,2
	EPA ^b	560 ; 605	40 μ s	
7b	CH ₃ CN ^a	567	17,5 μ s (213ns) ^c	0,027
	CH ₂ Cl ₂ ^a	578	18 μ s (571 ns) ^c	0,14
	EPA ^b	561; 607	75 μ s	
7c	CH ₃ CN ^a	570	20 μ s (98 ns) ^c	0,032
	CH ₂ Cl ₂ ^a	577	19 μ s (484 ns) ^c	0,13
	EPA ^b	561; 606	66 μ s	
7d	CH ₃ CN ^a	570	21 μ s (140 ns) ^c	0,03
	CH ₂ Cl ₂ ^a	576	20 μ s (668 ns) ^c	0,13
	EPA ^b	555; 600	68 μ s	

Tableau 10 : Caractéristiques d'émission des complexes 7a-d ^a298K, ^b77K dans un verre EPA (éther diéthylique/isopentane/éthanol, 2/2/1), ^cprésence d'oxygène.

La différence d'une dizaine de nanomètres entre les spectres d'émission dans le dichlorométhane et l'acétonitrile (**7b** : 567 nm (CH₃CN) ; 578 nm (CH₂Cl₂)), est également observée dans la littérature pour des complexes d'acétylure de platine à ligand polypyridinephényle, notamment ceux rapportés par Che *et al*, pour lesquels est observé un faible solvatochromisme négatif.^{23,30,33} De plus, les complexes **7a-d** présentent une émission dans le jaune, caractéristique de la luminescence de ces organoplatines (Tableau 11). A 77 K, dans un verre organique, on observe une émission structurée dans le jaune avec un maximum à 550 nm.

Les durées de vie de luminescence, en milieu exempt d'oxygène, sont relativement longues, de 12 μ s (**7a**) à 21 μ s (**7d**) dans l'acétonitrile et de 17 μ s (**7a**) à 20 μ s (**7d**) dans le dichlorométhane. Ces valeurs sont caractéristiques de la phosphorescence et, en présence d'air, la chute des durées de vie, de l'ordre de la nanoseconde, est typique des phénomènes de phosphorescence.³⁴ Les durées de vie observées avec les complexes **7a-d** sont nettement supérieures à celles de complexes similaires ([C^{^N^N}]-Pt-C \equiv -C₆H₄-R ; **A**, R= H, τ = 0,4 μ s et **B**, R= NO₂, τ = 0,9 μ s)) rapportées par Che *et al*.²³ Ceci indique que la constante radiative K_r des complexes **7a-d** est plus faible que celle des complexes **A** et **B**. Par conséquent, l'état excité émissif a un fort caractère état triplet des transitions IL' (³IL', $\pi \rightarrow \pi^*$, C \equiv C-FLVOR), probablement dû à la participation moindre du platine (II) à la HOMO. Les complexes **A** et **B** ont une émission attribuée à l'état triplet du transfert de charge MLCT (³MLCT, $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*$ [C^{^N^N}]).²³ Ce pendant, des complexes de platine dont l'état émissif est dû à l'état excité ³IL, au lieu de l'état excité ³MLCT, sont également connus. Par exemple, Castellano *et al*. ont observé des durées de vie longues dues à l'état excité ³IL dans le cas de complexe [N^{^N}]Pt-(C \equiv C-pyrène)₂.^{35,36} Ces résultats montrent que l'état émissif dépend de la nature du groupement acétylénique.

complexes	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ Em ($\tau/\mu\text{s}$; ϕ) ^a	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ Em ($\tau/\mu\text{s}$) 77K ^b
[(C ^{^N^N})Pt-C \equiv C-C ₆ H ₅] (A)	582 (0,4; 0,04)	593, 639 (1,5)
[(C ^{^N^N})Pt-C \equiv C-C ₆ H ₄ NO ₂] (B)	560 (0,9; 0,08)	610, 650 (1,4)
[4,4'-tBu ₂ (C ^{^N^N})Pt-C \equiv C-C ₆ H ₅] (C)	571 (0,8; 0,05)	549, 580 (8,9)

Tableau 11 : Caractéristiques d'émission de [(C^{^N^N})Pt-C \equiv C-C₆H₅], [(C^{^N^N})Pt-C \equiv C-C₆H₄NO₂] et [4,4'-tBu₂(C^{^N^N})Pt-C \equiv C-C₆H₅] ; ^a CH₂Cl₂ 298 K. ; ^b verre organique méthanol/éthanol.

Les propriétés d'émission des ligands éthynylflavonoïdes ont été étudiées à température ambiante dans l'acétonitrile et à basse température (77 K) dans le verre organique EPA. A température ambiante, les composés sont fluorescents et la longueur d'onde d'émission se situe autour de 437 nm dans l'acétonitrile (Figure 8). Dans le verre organique EPA, le spectre présente deux bandes d'émission : une centrée à 414 nm ($\tau = 3,5$ ns) et une seconde, plus faible, centrée à 550 nm ($\tau = 130$ ms) (Figure 9). La première bande est attribuée à l'état singulet de l'état excité des transitions intra-ligand ($^1\text{IL}, \pi \rightarrow \pi^*$) et la seconde bande est attribuée à l'état triplet des transition intra-ligand ($^3\text{IL}, \pi \rightarrow \pi^*$). Cette émission phosphorescente correspond de l'émission dans le cas des complexes **7a-b** : le platine (II), avec son fort couplage spin orbite, favorise le croisement intersystème de l'état singulet vers l'état triplet.

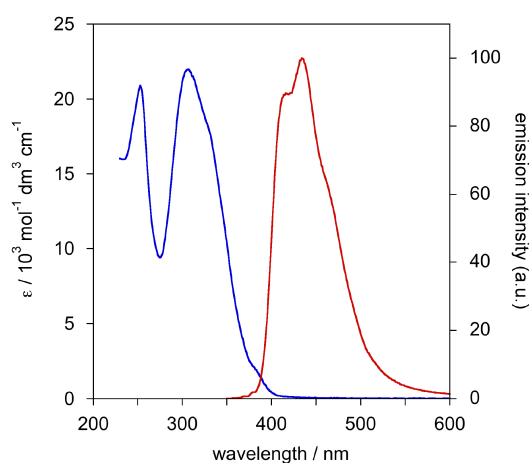


Figure 8 : Absorption et luminescence du ligand 6b dans l'acétonitrile à 298 K, $C = 10^{-5}$ M, $\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm.

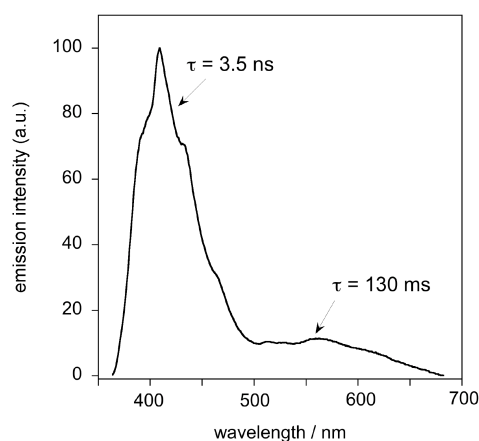


Figure 9 : Emission du ligand 6b dans le verre organique EPA à 77 K, $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm.

5. Etude des propriétés complexantes des composés **7a-d**.

Les flavonoïdes sont connus en tant que sondes colorées et fluorescentes de cations métalliques (gallium (III), thorium(III),...).^{7,9} Il a été montré que la présence de bras rigide (FQC) ou semi rigide (FLC) (cf. Schéma 9, Présentation des flavonoïdes) permet d'influer sur la stabilité de la coordination d'un cation métallique.¹⁰ D'autre part, Che *et al.*, par exemple, ont montré l'influence de groupement électroaccepteur ou électrodonneur sur le ligand éthyne de complexes de platine (II) à ligand phénylbipyridine.²³ Par exemple, la présence d'un groupement électroattracteur, un déplacement hypsochrome du spectre d'émission (Tableau 11).

Les complexes **7a-d** constituent une série originale de composés combinant deux fragments : un motif fluorescent (flavonoïde) et un motif phosphorescent ($[C^N^N]-Pt\sim$). Les deux fragments sont sensibles aux modifications de leur environnement externe (flavonoïde : présence de cation) et intrasèques ($[C^N^N]-Pt\sim$). L'assemblage de ces motifs au sein d'une même molécule par un pont π -conjugué résulte en un système émissif original. L'émission attribuée à un état excité 3IL , $\pi \rightarrow \pi^*$ (éthynylflavonoïde) est favorisée par la présence du fragment organométallique $[C^N^N]-Pt\sim$. C'est pourquoi nous avons entrepris d'étudier le comportement des complexes **7a-d** en présence de cations métalliques.

5.1. Complexe $[Pt]-C\equiv C-FLV-OMe$ (**7a**).

Le complexe **7a** a été mis successivement en présence des différents cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} et Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} et Cd^{2+}) (10^{-5} M, 298 K, CH_3CN) sous forme de sels de perchlorate afin de mettre en évidence la coordination ou non de cations. Les spectres d'absorption obtenus (Figure 10) montrent peu de changements. Il résulte de l'addition des différents cations une baisse apparente du coefficient d'extinction, seul le plomb (II) provoque un déplacement hypsochrome de la bande d'absorption intense qui passe de 368 nm à 354 nm.

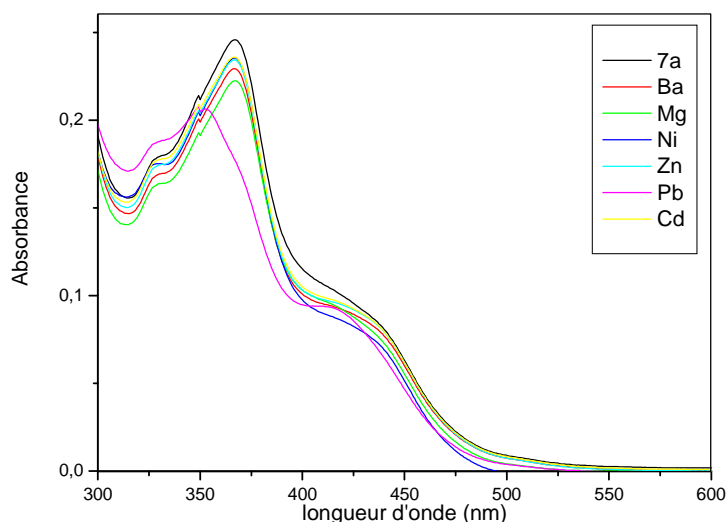


Figure 10 : Spectre d'absorption du complexe 7a (10^{-5} M, 298 K, CH_3CN) seul et en présence de 100 eq. de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ et $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$.

Dans le cas du plomb (II), une titration a été effectuée, mais le calcul de la constante de stabilité (K_s) n'a pas abouti à des résultats exploitables. En effet, la valeur trouvée de K_s est très faible avec une erreur supérieure à la valeur calculée. Ces observation laissent supposer que l'interaction récepteur : substrat est donc particulièrement faible.

Ces résultats en absorption permettent de conclure à l'absence d'interaction forte entre les cations étudiés et le complexe **7a**. Ils sont conformes à ce qui a été précédemment décrit pour des récepteurs organiques à base de 3-méthoxyflavone : l'oxygène (O^3) du groupement méthoxy ne semble pas participer (Schéma 24) à la complexation de cations divalents, ce qui est en accord à ce qui a été suggéré par Roshal.^{10,11} Le carbonyle est le seul groupe coordinant, le complexe formé avec le cation divalent est très peu stable.

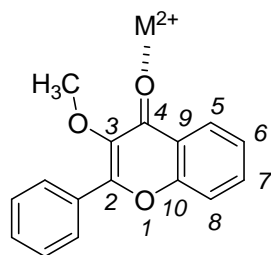


Schéma 24 : Complexation d'un cation métallique avec le 3-méthoxyflavone.

5.2. Complexe [Pt]-C≡C-FLV-OCH₂CH₂OMe (7b).

5.2.1. A l'état fondamental.

Le complexe **7b** a été étudié par spectrométrie d'absorption (Figure 11) en présence de 100 équivalents de différents cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} et Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} et Cd^{2+}) (10^{-5} M, 298 K, CH_3CN). Les études montrent que le baryum (II), zinc (II), magnésium (II), cadmium (II) et le nickel (II) provoquent une baisse de l'absorption. Cependant, les calculs des Ks ne permettent pas d'obtenir des valeurs fiables (proches du zéro et dans la marge d'erreur) pour ces cations. Le calcium (II) et le plomb (II) se démarquent en provoquant une forte baisse apparente du coefficient d'absorption associé à une variation de la longueur d'onde du maximum d'absorption. Dans le cas du calcium (II), cette modification s'accompagne d'un déplacement bathochrome de la bande à 365 nm qui passe à 374 nm et d'une augmentation de l'absorption sur la zone 400-480 nm, mais sans qu'il soit possible de calculer un Ks fiable.

Les changements en présence de plomb (II) sont les plus impressionnants. On observe la disparition de la bande à 370 nm alors qu'on distingue une nouvelle bande d'absorption à 360 nm et une augmentation de la bande à 440 nm.

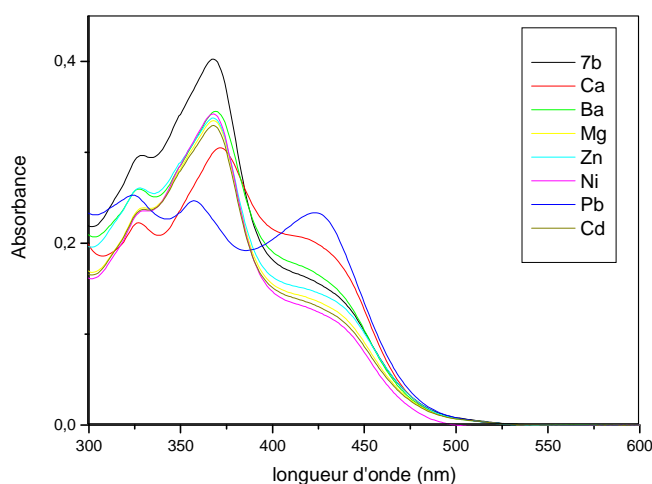


Figure 11 : Spectres d'absorption non normalisés du complexe **7b** (10^{-5} M, 298 K, CH_3CN) seul et successivement en présence de 100 éq. de Ba^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cd^{2+} .

Dans le cas du plomb (II), la titration (Figure 12) nous permet d'observer plus finement les différents changements sur le spectre d'absorption précédemment décrits. Nous pouvons supposer que la bande à 360 nm est, en fait, préexistante mais était masquée par la large bande d'absorption centrée à 368 nm, d'aspect peu symétrique dans **7b**. La croissance apparente de la bande d'absorption à 440 nm pourrait résulter du déplacement bathochrome de la bande initialement à 370 nm qui viendrait s'y superposer.

Les calculs avec Specfit[®] ont permis de déterminer une valeur de constante d'association fiable, $\log K_s = 5,00 \pm 4.10^{-2}$.

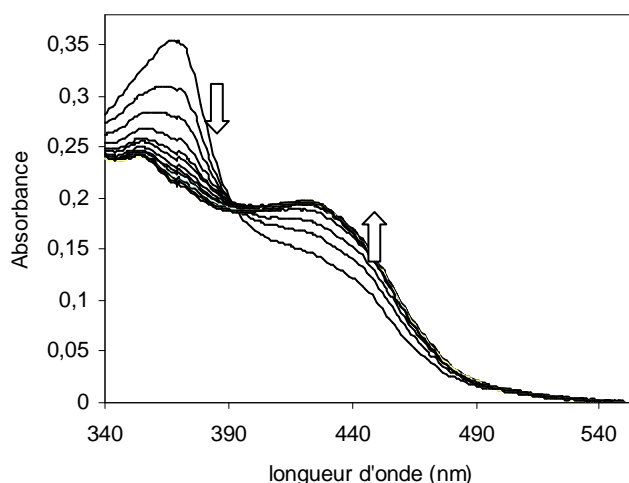
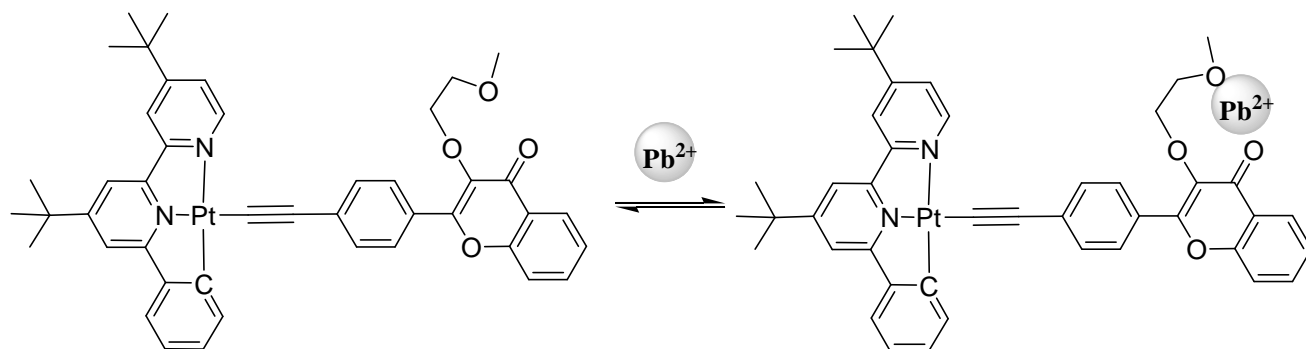


Figure 12 : Allure des courbes de titration de 7b (10⁻⁵ M, CH₃CN, 298 K) par ajout d' 1eq. de Pb(ClO₄)₂.

La présence d'un point isosbestique à 393 nm montre qu'il y a un équilibre entre deux espèces : le complexe organométallique libre et le complexe formé avec plomb (II). Les calculs et affinement au moyen du logiciel Specfit[®] (erreur sur le K_s, adéquation entre les mesures expérimentales et modélisées) indiquent que la stœchiométrie (récepteur : substrat) de 1 : 1. Les valeurs trouvées avec le calcium (II) et le baryum (II) sont très faibles, elles se situent dans la marge d'erreur et n'ont donc pas été retenues comme étant significatives. Nous pouvons proposer que le plomb (II) est chélaté par l'oxygène du carbonyle et par le second oxygène de la chaîne polyéther (Schéma 25).

Schéma 25 : Complexation de Pb^{2+} avec **7b**.

Afin de savoir si l'introduction du fragment organo-platine influence la sensibilité, dans le cas du plomb (II), une comparaison avec le récepteur libre (éthynylflavonoïde **6b**) a été réalisée. Une constante de stabilité de l'ordre de $\log K_s = 3,00 \pm 2 \cdot 10^{-2}$ a été obtenue pour **6b**. Le gain d'un facteur 100 (2 en $\log(K_s)$) est attribué à l'effet électrodonneur du fragment organo-platine.

5.2.2. A l'état excité.

L'étude en spectrométrie d'émission a été effectuée dans l'acétonitrile à température ambiante, en absence d'oxygène avec une solution diluée du composé **7b** ($C = 5 \cdot 10^{-6} \text{M}$). Dans un premier temps, 100 équivalents de sels de cations métalliques sont ajoutés (baryum (II), magnésium (II), zinc (II), nickel (II) et de plomb (II)). Nous avons choisi d'irradier à 393 nm, au point isosbestique obtenu en absorption, lors du dosage avec le plomb (II).

Les expériences (Figure 13) montrent une diminution plus ou moins prononcée de la bande d'émission en présence de magnésium (II), baryum (II), zinc (II), calcium (II) et nickel (II). Celle-ci peut être mise en relation avec la baisse de l'absorption observée sur les spectres du complexe **7b** en présence de ces mêmes sels.

La sélectivité au plomb (II) se confirme puisque dans ce cas nous observons une diminution de la bande à 568 nm et l'apparition d'une nouvelle bande d'émission, dans le bleu et de plus haute énergie, centrée vers 458 nm.

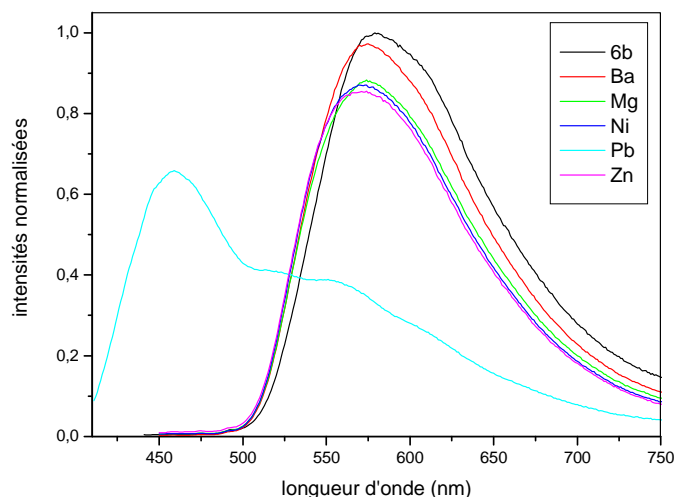


Figure 13 : Spectre d'émission du complexe 7b ($\lambda_{\text{ex}} = 393 \text{ nm}$, 5.10^{-6} M , 298 K , CH_3CN) en présence de 100 eq. de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ et $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$.

La titration avec le plomb (II) (Figure 14), par ajouts successifs de quantités connues de substrat, montre l'apparition progressive de la nouvelle bande d'émission sous forme d'une bande structurée, située autour de 450 nm, et l'extinction partielle de la bande d'émission initiale centrée à 570 nm, de façon concomitante. Cependant, l'extinction totale de la bande à 570 nm n'est jamais observée alors même que la croissance de la nouvelle bande structurée arrive à saturation.

Il n'a pas été possible d'obtenir un calcul fiable de la constante d'association par le moyen de Specfit[®]. Nous relierons ce problème (défaut de convergence) avec la mauvaise convergence observée expérimentalement autour du point isosbestique (entre 520 nm et 530 nm).

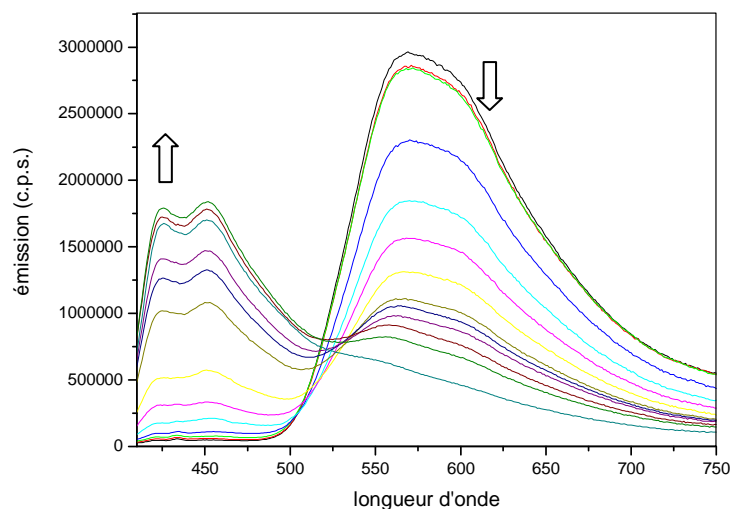


Figure 14 : Titration du complexe 7b ($\lambda_{\text{ex}} = 393 \text{ nm}$, 5.10^{-6} M , 298 K , CH_3CN) avec un pas de 1 éq. de $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$.

Le temps de vie de la nouvelle bande d'émission structurée est fortement modifié : 1,7 ns (**7b** : $\lambda_{em} = 565$ nm, $\tau = 17,5$ μ s). Ces valeurs sont typiques d'un système fluorescent. Nous l'avons comparé au spectre d'émission de **6b** en présence de plomb (II). Remarquablement, le ligand libre présente un spectre de fluorescence comparable à celui observé, avec également une bande structurée (415 nm et 436 nm) qui augmente progressivement avec l'addition de plomb (II) (Figure 15).

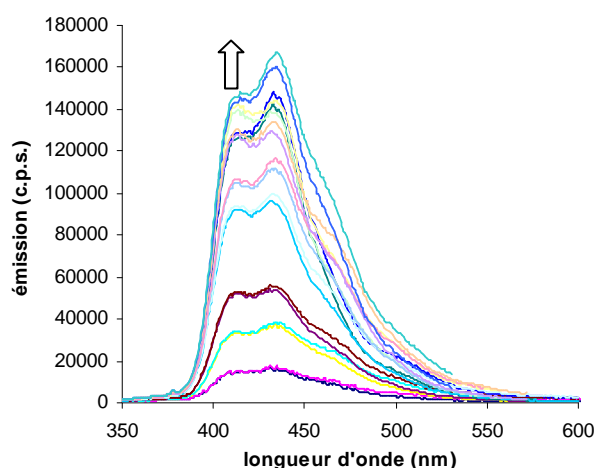


Figure 15 : Spectre d'émission de 6b dans l'acétonitrile à 298 K avec ajout de $Pb(ClO_4)_2$ de 0 à 18 équivalents, $C = 10^{-6}$ M.

En présence de plomb (II), la nouvelle bande d'émission structurée, observée avec **7b**, est donc similaire à celle de l'état singulet de **6b**, hormis la position qui peut s'expliquer par l'effet électronique lié à la présence du système $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]Pt$ à caractère électrodonneur (c.f. constantes d'association : $K_s(\mathbf{7b}) > K_s(\mathbf{6b})$).

Ces modifications peuvent être attribuées à un basculement de l'état triplet de type 3IL ($\pi \rightarrow \pi^*$, $\sim C \equiv C-FLVOR$) à un état singulet de type 1IL ($\pi \rightarrow \pi^*$, $\sim C \equiv C-FLVOR$). Nous attribuons l'émission située à 435-450 nm à l'état excité 1IL (FLVOR) et la bande résiduelle (570 nm) à une émission de type 3MLCT . En effet, en présence d'oxygène, la bande d'émission autour de 440 nm subsiste alors que la bande de plus basse énergie centrée à 570 nm n'est plus observée, ce qui est caractéristique de la phosphorescence. Cette émission a une durée de vie de ~ 700 ns, ce qui est proche des valeurs publiées par Che *et al.* (Tableau 11) pour le complexe $[(C^{\wedge}N^{\wedge}N)Pt-C \equiv C-C_6H_5]$ ($\lambda_{em} = 582$ nm et $\tau = 0,4$ μ s).²³ Nous supposons que cette bande d'émission implique le fragment $[N^{\wedge}N^{\wedge}C]Pt-C \equiv C\sim$ et est attribuée à l'état triplet du transfert de charge métal-ligand (3MLCT , $d\pi(Pt) \rightarrow \pi^*[C^{\wedge}N^{\wedge}N]$). Les deux fragments, organométallique et organique, paraissent être découplés électroniquement, situation qui ne permet plus de favoriser le croisement intersystème de l'état singulet vers l'état triplet des transitions intra-ligand de la flavone.

5.3. Complexes **7c** et **7d**.

5.3.1. A l'état fondamental.

Nous avons étudié le comportement des complexes **7c** et **7d** possédant une chaîne polyéther plus longue vis-à-vis de cations métalliques (Mg^{2+} , Ca^{2+} et Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} et Cd^{2+}) en suivant le protocole utilisé pour le complexe **7b**.

Le complexe **7c** $[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{FLVO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Me}$ (Figure 16) a un comportement différent du complexe **7b**. En effet, dans ce cas nous observons des changements significatifs avec le plomb (II), mais aussi avec le calcium (II) et le cadmium (II). Nous avons réalisé avec ces derniers une titration amenant à un calcul fiable de la constante de stabilité. Les autres cations (Ni^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} et Mg^{2+}) conduisent à une diminution globale de l'absorption vers 370 nm et vers 440 nm. Les calculs des constantes de stabilité effectués ont abouti à des valeurs non significatives (erreur supérieure à la mesure).

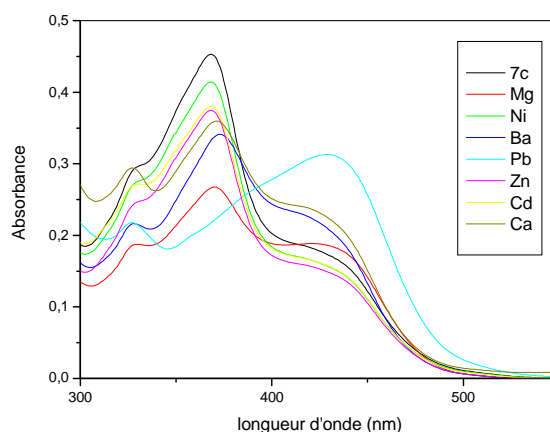


Figure 16 : spectres d'absorption de **7c en présence de 100 éq. de cations, $C = 10^{-5}$ M, 298 K.**

Les spectres d'absorption du complexe **7d** $[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{FLVO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Me}$ avec différents cations (Figure 17) montrent de fortes perturbations pour l'ensemble des cations à l'exception du nickel (II). Une diminution et un déplacement bathochrome de la bande dans l'UV sont observés.

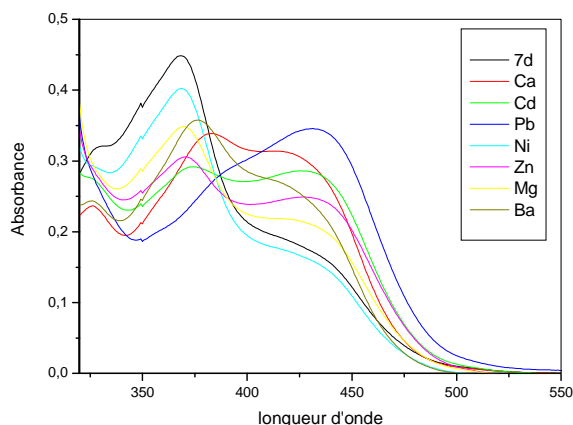


Figure 17 : spectres d'absorption de 7d en présence de 100 équ. de cations, $C = 10^{-5}$ M, 298 K.

Des titrations en absorption ont été effectuées et les constantes de stabilité ont été obtenues pour le plomb (II), le calcium (II), le cadmium (II), le baryum (II) et le zinc (II), pour ce complexe (Tableau 12).

complexes	cations	log(Ks)
7c	Pb ²⁺	4,8
	Ca ²⁺	3,80
	Cd ²⁺	2,7
	Ba ²⁺	2,3
7d	Pb ²⁺	4,1
	Ca ²⁺	3,3
	Cd ²⁺	4,4
	Ba ²⁺	3,9
	Zn ²⁺	3,4

Tableau 12 : Constantes d'association obtenues pour 7c et 7d.

Nous observons donc que les complexes **7c** et **7d** présentent une moindre sélectivité vis-à-vis des cations divalents (Figure 16 et Figure 17), comparativement au complexe **7b**. Ceci n'est pas surprenant : la chaîne polyéthylène glycol plus longue est plus flexible et peut complexer, en s'adaptant, des cations de différents diamètres. Les constantes de stabilité confirment la baisse de sélectivité entre **7c** et **7d**, avec l'augmentation du nombre de cations pour lesquels nous avons mesuré une constante d'association fiable. De façon surprenante, la constante de stabilité pour le plomb (II) subit une baisse ($\log K_s$ (**7b**) = 5 ; $\log K_s$ (**7d**) = 4,1) bien que le nombre d'atomes d'oxygène susceptibles d'être impliqués dans la complexation augmente.

5.3.2. A l'état excité.

De manière parallèle, nous avons entrepris l'étude par titration en spectrométrie d'émission des complexes **7c** et **7d** (Figure 18). Nous observons une extinction pour le plomb (II), le zinc (II), le nickel (II) et le magnésium (II). Contrairement à ce qui est observé dans le cas **7b**, le plomb (II) ne donne pas naissance à une nouvelle bande d'émission autour de 450 nm. Le baryum (II) donne lieu à l'exaltation de la phosphorescence, exaltation déjà décrite par Roshal *et al*, sans que cette observation puisse être rationalisée.¹¹

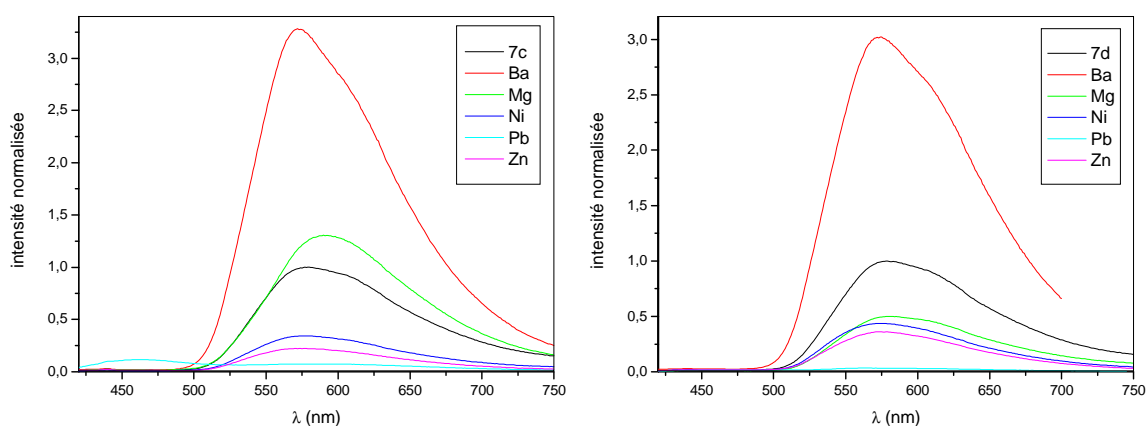


Figure 18 : Evolution des spectres d'émission de **7c** et **7d** en présence de 100 équivalents de cations, $C = 10^{-5}$ M, 298 K.

Les études de complexation de différents cations métalliques par **7b-d** indiquent dans tous les cas une sensibilité au plomb (II). Cependant, seul le complexe **7b** nous a permis d'observer une augmentation de l'émission vers 400-450 nm, à caractère 1IL de l'hydroxyflavone. Il en est de même pour les ligands **6b-d**.

Une hypothèse tenant compte de la longueur accrue des chaînes polyéthers, introduisant une flexibilité plus importante de celles-ci, permettrait de justifier que les complexes avec le plomb (II) ne donneraient pas lieu à un nouveau système émissif (1IL) dans ce cas. Au contraire, la structure particulière du système émissif « double » apparaissant lors de la complexation du plomb (II) sur le composé **7b** plaide en faveur d'un système moléculaire structuré et rigide. Le même raisonnement est applicable aux ligands **6b-d**.

6. Conclusion.

Nous avons synthétisé quatre complexes originaux, phosphorescents, **7a-d** de type éthylnylflavonol O³-alkylé associé à une entité acétylure de platine à ligand [C^NN] phényle *ter*-butylbipyridine.

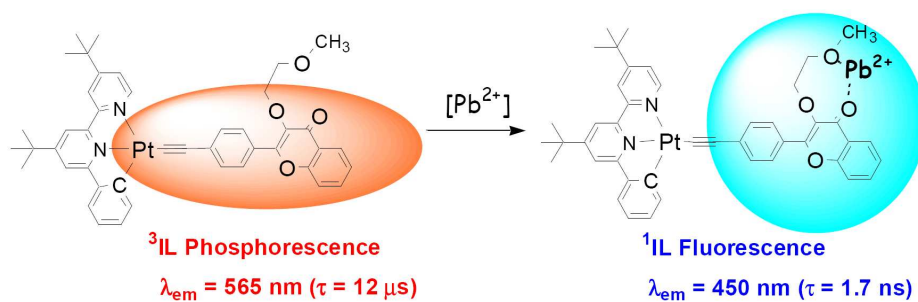
Les études photophysiques des complexes **7a-d** montrent que l'introduction du groupement flavone change la nature de l'état émissif en comparaison des complexes [C^NN]Pt-C≡C-Ar. Les complexes **7a-d** présentent une émission phosphorescente, dont les caractéristiques (durées de vie supérieure à la dizaine de microseconde et rendement quantique) permettent de leur attribuer un caractère ³IL ($\pi \rightarrow \pi^*$, ~C≡C-FLV) prépondérant. En comparant les propriétés émissives propres des différents fragments (~C≡C-FLV), dans les composés **6** et **7**, d'une part et [C^NN]Pt-C≡C-Ar (Che *et al.*)²⁹, d'autre part, on peut émettre l'hypothèse que leur combinaison, au moyen d'un pont π -conjugué de type éthylnyle, résulte en un recouvrement orbitalaire tel que le croisement intersystème de l'état singulet lié au flavonol (¹IL, $\pi \rightarrow \pi^*$ ~C≡C-FLV) vers l'état triplet de ce même flavonol (³IL, $\pi \rightarrow \pi^*$ ~C≡C-FLV) est rendu possible.

Le système de type flavonoïde a été choisi pour ses propriétés connues au titre de complexant de cations d'alcalino-terreux et métalliques, impliquant le groupement carbonyle inscrit dans le chemin de conjugaison étendu jusqu'au centre métallique platine (II). Nous avons montré que la O-alkylation permet l'introduction d'une large variété de bras polyéther. Des études en spectrométrie d'absorption et d'émission, sur le comportement des complexes **7a-d** en présence de cations (alcalino-terreux et de transitions), ont été effectuées. Il en résulte plusieurs observations :

- Le complexe **7a** (O³-méthyle) ne permet pas la complexation de cations divalents du fait de la non participation à la coordination de l'oxygène O³.

- Les complexes **7c** et **7d** ne sont pas sélectifs puisque nous avons mesuré des constantes de stabilité de valeurs proches pour différents cations en spectrométrie d'absorption. En spectrométrie d'émission, ces complexes montrent la même non sélectivité.

- Le complexe **7b** se révèle être le système le plus original de cette série. Il est remarquablement sélectif au plomb. Une étude comparative des constantes de stabilité en spectrométrie d'absorption avec le ligand libre **6b** a permis de mettre en évidence l'effet donneur du platine (II). En spectrométrie d'émission, on observe un basculement de l'état ³IL ($\lambda_{em} = 567$ nm) vers l'état ¹IL (centré sur $\lambda_{em} = 450$ nm), avec l'apparition d'une nouvelle bande d'émission de plus haute énergie caractéristique du spectre d'émission de la flavone.



En résumé, l'introduction d'un groupement éthylnylflavone au platine (II) à ligand phénylbipyridine permet d'observer une phosphorescence originale basée sur l'état triplet des transitions intraligand de la flavone. Nous avons montré que ces complexes pouvaient être appliqués à la détection de cations et en particulier du plomb (II). L'addition de plomb (II) sur **7b** met en évidence un système émissif qui n'avait pas été décrit dans la littérature.

Références bibliographiques :

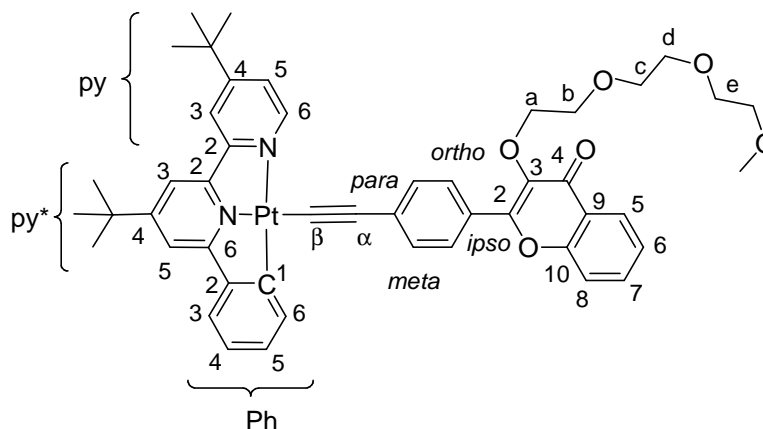
- (1) *Flavonoids : Advances in Research*; London : Pergamon, **1982**.
- (2) Holiman, P. C. H.; Hertog, M. G. L.; Katan, M. B. *Food Chem.* **1996**, *57*, 43-46.
- (3) Hertog, M. G. L.; Hollman, P. C. H.; van de Putte, B. *J. Agric. Food Chem.* **1993**, *41*, 1242-1246.
- (4) Porter, L. J.; Markham, K. R. *Phytochem.* **1970**, *9*, 1363-1365.
- (5) Brucker, G. A.; Kelley, D. F.; Swinney, T. C. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3190-3195.
- (6) McMorrow, D.; Kasha, M. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2235-2243.
- (7) Roshal, A. D.; Grigorovich, A. V.; Doroshenko, A. O.; Pivovarenko, V. G.; Demchenko, A. P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1999**, *127*, 89-100.
- (8) Schwartz, B. J.; Peteanu, L. A.; Harris, C. B. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3591-3598.
- (9) Bishop, E. *Indicator*; Pergamon press, **1972**.
- (10) Roshal, A. D.; Munoz, A.; Richelme, S.; Leroy, E.; Claparols, C.; Grigorovich, A. V.; Pivovarenko, V. G. *Russian J. Chem* **2004**, *74*, 438.
- (11) Roshal, A. D.; Grigorovich, A. V.; Doroshenko, A. O.; Pivovarenko, V. G.; Demchenko, A. P. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5907-5914.
- (12) Li, H.; Xie, H.; Wang, P.; Wu, S. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 105-108.
- (13) Cornard, J.-P.; Dangleterre, L. *Polyhedron* **2005**, *24*, 1593-1598.
- (14) Fillaut, J.-L.; Andriès, J.; Marwaha, R. D.; Lanoë, P.-H.; Lohio, O.; Toupet, L.; Gareth Williams, J. A. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 228-234.
- (15) Andriès, J., *Thèse de l'Université de Rennes1*, **2004**, N° ordre 3079.
- (16) Algar, J.; Flynn, J. P. *Proc. Roy. Irish. Acad.* **1934**, *B 42*, 1.
- (17) Nolan, E. M.; Lippard, S. J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 193-203.
- (18) Oyamada, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1934**, *10*, 182.
- (19) Geissman, T. A.; Fukushima, D. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1686-1689.
- (20) Dean, F. M.; Podimuang, V. *J. Chem. Soc.* **1965**, 3978 - 3987.
- (21) Chinchilla, R.; Najera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874-922.
- (22) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.
- (23) Lu, W.; Mi, B. X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C. M.; Zhu, N.; Lee, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958-4971.
- (24) James, S. L.; Younus, M.; Raithby, P. R.; Lewis, J. *Organomet. Chem.* **1997**, *543*, 233-235.
- (25) Sonogashira, K.; Takahashi, S.; Hagihara, N. *Macromolecules* **1977**, *10*, 879-880.
- (26) Hagihara, N.; Sonogashira, K.; Yatake, T.; Tohda, Y.; Takahashi, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 291 - 292.
- (27) Yam, V. W.-W.; Tang, R. P. L.; Wong, K. M. C.; Cheung, K. K. *Organometallics* **2001**, *20*, 4476-4482.
- (28) Jones, C. J. *d- and f-Block Chemistry*; RSC Publishing, 2001.
- (29) Che, C. M.; Lu, W.; Mi, B. X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Zhu, N.; Lee, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958-4971.
- (30) Pomestchenko, I. E.; Castellano, F. N. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3485-3492.
- (31) Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Zhu, N.; Lee, S.-T.; Che, C.-M. *Chem. Comm.* **2002**, 206-207.
- (32) Clark, M. L.; Diring, S.; Retailleau, P.; McMillin, David R.; Ziessel, R. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7168-7179.
- (33) Chan, S.-C.; W., M. C.; Wang, C. Y.; Che, C.-M.; Cheung, K.-K.; Zhu, N. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4180-4190.
- (34) Farley, S. J.; Rochester, D. L.; Thompson, A. L.; Howard, J. A. K.; Williams, J. A. G. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9690-9703.
- (35) Goeb, S.; Rachford, A. A.; Castellano, F. N. *Chem. Comm.* **2008**, 814-816.

- (36) Pomestchenko, I. E.; Luman, C. R.; Hissler, M.; Ziesel, R.; Castellano, F. N. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1394-1396.

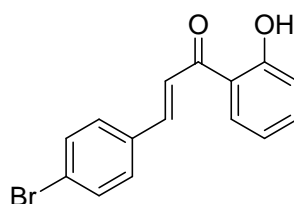
PARTIE EXPERIMENTALE

Nomenclature :

Les attributions en RMN sont basées sur cette numérotation sauf mention contraire.



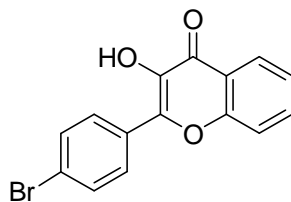
4-bromo-2'-hydroxy-chalcone (3)



$C_{15}H_{11}BrO_2$ (303,150)

A une solution de 4-bromobenzaldéhyde (10 g, 54 mmol, 1 éq.) dans 300 mL de méthanol sont successivement ajoutés du 2'-hydroxyacétophénone (8,83 g, 65 mmol, 1,2 éq.) et $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (11,14 g, 65 mmol, 1,2 éq.). Un précipité orange se forme dans le milieu réactionnel qui est agité durant une nuit à 60°C. Après refroidissement à température ambiante, 500 mL d'acide chlorhydrique (1 M) sont ajoutés. Le précipité jaune est filtré sur célite. Le résidu est lavé avec de l'eau puis avec du pentane avant d'être repris avec du dichlorométhane et séché sur $MgSO_4$. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le composé **3** est obtenu sous forme d'un solide jaune (13,96 g, 85%).

RMN 1H (300 MHz ; $CDCl_3$): 12,76 (s, 1H, -OH) ; 7,9 (m, 2H, $^3J = 8,0$ Hz, $^4J = 1,3$ Hz) ; 7,69 (s, 1H) ; 7,55 (m, 2H).

4-bromo-3-hydroxyflavone (4)C₁₅H₉BrO₃ (317,134)

A une solution du composé **3** (3 g, 9,89 mmol, 1 éq.) dans 50 mL de DMSO est ajouté KOH (2,7 g, 50 mmol, 5 éq.) suivi par 15 mL d'eau. Après passage de la couleur jaune à rouge, le mélange réactionnel est refroidi à 0°C, puis du peroxyde d'hydrogène (3,4 g, 100 mmol, 10 éq.) est ajouté goutte à goutte. En fin d'addition, la température du milieu réactionnel est remontée lentement à température ambiante et le mélange est agité une nuit. Le milieu réactionnel est acidifié avec de l'acide acétique glacial et de l'eau est ensuite ajoutée. Le précipité obtenu est filtré sur Büchner, lavé abondamment avec de l'eau puis avec du pentane avant d'être repris avec du THF (100 mL). Après évaporation du THF sous pression réduite, le résidu est repris dans du dichlorométhane (100 mL) et séché sur MgSO₄ avant d'être évaporé sous pression réduite. Le composé **4** est obtenu sous la forme d'une poudre jaune marron (730 mg, 23%).

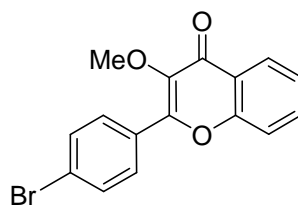
RMN ¹H (300 MHz ; CDCl₃): 8,28 (d, 1H, ³J = 8,0 Hz, H⁵) ; 8,18 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, H^{ortho}) ; 7,75 (ddd, 1H, ³J = 7,1 Hz, ³J = 8,6 Hz, ⁴J = 1,3 Hz, H⁷) ; 7,69 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, H^{meta}) ; 7,61 (d, 1H, ³J = 8,5 Hz, H⁸) ; 7,46 (t, 1H, ³J = 7,6 Hz, H⁶) ; 7,15 (br-s, 1H, OH).

RMN ¹³C [¹H] (75 MHz ; CDCl₃): 173,46 (C⁴) ; 155,39 (C¹⁰) ; 143,09 (C²), 138,6 (C³), 133,89 (C⁷) ; 131,90 (C^{meta}) ; 130,01 (C^{ipso}) ; 129,23 (C^{ortho}) ; 125,56 (C⁵) ; 124,71 (C⁶ et C^{para}) ; 120,62 (C⁹) ; 118,28 (C⁸).

Mode opératoire général pour la O-alkylation.

Dans un tube de Schlenk sous argon, le bromopolyéther (2,2 éq.) est ajouté à une solution de carbonate de potassium (20 éq.) et de **4** (1 éq.) dans l'acétonitrile distillé (75 mL/mmol de **4**). La solution jaune est mise au reflux durant une nuit puis, après refroidissement à température ambiante, le milieu réactionnel (incolore, CCM pentane/éther diéthylique, 1 : 9) est filtré sur célite et le carbonate de potassium est lavé avec de l'éther (50 mL). Le filtrat est évaporé sous pression réduite et le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (pentane/éther diéthylique, 3 : 7 à 1 : 9).

2-(4'-bromophényl)-3-(méthoxy)-4H-chromène-4-one (5a)



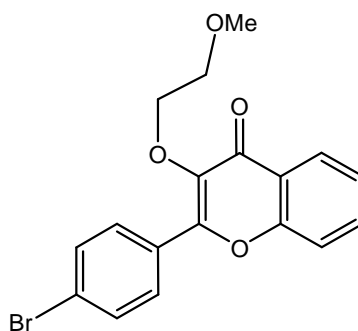
$C_{16}H_{11}BrO_3$ (331,161)

Iodométhane (265 μ g, 4,36 mmol) ; carbonate de potassium (5,2 g, 37,8 mmol) et de **4** (600 mg, 1,90 mmol). Le produit **5a** est obtenu sous forme d'un solide orangé (570 mg, 80%).

RMN 1H (300 MHz ; $CDCl_3$) : 8,20 (dd, 1H, $^3J = 7,8$ Hz, $^4J = 1,4$ Hz, H^5) ; 8,18 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz, H^{ortho}) ; 7,60 (m, 3H, H^7 et H^{meta}) ; 7,51 (dd, 1H, $^3J = 8,8$ Hz, $^4J = 1,0$ Hz, H^8) ; 7,45 (ddd, 1H, $^3J = 7,5$ Hz, $^3J = 8,0$ Hz, $^4J = 1,0$ Hz, H^6) ; 3,31 (s, 3H, OMe).

RMN ^{13}C [1H] (75 MHz ; $CDCl_3$) : 175,00 (C^4) ; 155,19 (C^{10}) ; 154,67 (C^2) ; 141,01 (C^3) ; 133,90 (C^7) ; 131,45 (C^{meta}) ; 130,90 (C^{ortho}) ; 130,01 (C^{ipso}) ; 125,80 (C^5) ; 125,28 (C^{para}) ; 124,80 (C^6) ; 124,08 (C^9) ; 117,97 (C^8) ; 57,82 (OMe).

2-(4-bromophényl)-3-(2-méthoxyéthoxy)-4H-chromène-4-one (5b)



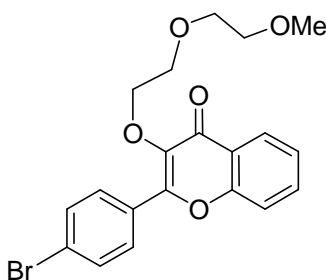
$C_{18}H_{15}BrO_4$ (375,213)

Bromoéthylméthyléther (605 mg, 4,36 mmol) ; K_2CO_3 (5,2 g, 37,8 mmol) et de **4** (600 mg, 1,90 mmol). Le produit **5b** est obtenu sous forme d'un solide orangé (570 mg, 80%).

RMN 1H (300 MHz ; $CDCl_3$) : 8,24 (dd, 1H, $^3J = 7,8$ Hz, $^4J = 1,4$ Hz, H^5) ; 8,15 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz, H^{ortho}) ; 7,65 (m, 3H, H^7 et H^{meta}) ; 7,52 (dd, 1H, $^3J = 8,8$ Hz, $^4J = 1,0$ Hz, H^8) ; 7,42 (ddd, 1H, $^3J = 7,5$ Hz, $^3J = 8,0$ Hz, $^4J = 1,0$ Hz, H^6) ; 4,31 (m, 2H, CH_2^a) ; 3,64 (m, 2H, CH_2^b) ; 3,29 (s, 3H, OMe).

RMN ^{13}C [^1H] (75 MHz ; CDCl_3) : 174,96 (C^4) ; 155,12 (C^{10}) ; 154,44 (C^2) ; 140,53 (C^3) ; 133,61 (C^7) ; 131,61 (C^{meta}) ; 130,36 (C^{ortho}) ; 129,82 (C^{ipso}) ; 125,80 (C^5) ; 125,28 (C^{para}) ; 124,80 (C^6) ; 124,08 (C^9) ; 117,97 (C^8) ; 71,69 (CH_2^{b}) ; 71,43 (CH_2^{a}) ; 58,72 (OMe).

2-(4-bromophényl)-3-(2-(2-méthoxyethoxy)éthoxy)-4H-chromène-4-one (5c)



$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{BrO}_5$ (419,266)

1-bromo-2-(2-éthoxyméthoxy) éthane (1,60 g, 8,77 mmol) ; K_2CO_3 (12,13 g, 88 mmol) et **4** (1,4 g, 4,39 mmol). Le produit **5c** est obtenu sous forme d'un solide orangé (1,5 g, 81%).

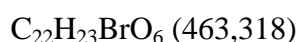
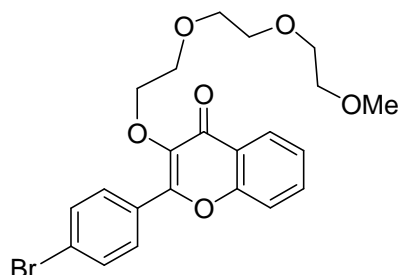
Spectrométrie de masse haute résolution [M^+] : m/z calculé pour $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Br}$ 418,0416 ; mesuré 418,0428.

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$: calculée C, 57,29%, H, 4,57% ; trouvée C, 57,39% ; H, 4,59%.

RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 8,25 (dd, 1H, H^5 , $^3J = 8,0$ Hz, $^4J = 2$ Hz) ; 8,12 (d, 2H, H^{ortho} , $J = 8,0$ Hz) ; 7,68 (m, 3H, H^{meta} et H^7) ; 7,54 (d, 1H, H^8 , $^3J = 8,0$ Hz) ; 7,41 (m, 1H, H^6) ; 4,37 (m, 2H, CH_2^{a}) ; 3,76 (m, 2H, CH_2^{b}) ; 3,54 (m, 2H, CH_2^{c}) ; 3,47 (m, 2H, CH_2^{d}) ; 3,37 (s, 3H, OCH_3)

RMN ^{13}C [^1H] (75 MHz ; CDCl_3) : 178,33 (C^4) ; 158,20 (C^2) ; 157,34 (C^{10}) ; 135,81 (C^3) ; 135,35 (C^7) ; 131,62 (C^{meta}) ; 130,63 (C^5) ; 129,44 (C^{ipso}) ; 128,69 (C^{ortho}) ; 124,00 (C^9) ; 123,52 (C^6) ; 122,34 (C^{para}) ; 117,73 (C^8) ; 72,72 (CH_2^{d}) ; 70,6 (CH_2^{a}) ; 70,23 (CH_2^{b}) ; 65,81 (CH_2^{c}) ; 59,34 (OMe).

3-(2-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)éthoxy)-2-(4-bromophényl)-4H-chromène-4-one (5d)



11-bromo-2-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy) éthane (1,50 g, 6,7 mmol) ; K_2CO_3 (12,4 g, 89 mmol) et de **4** (1,43 g, 4,48 mmol,). Le produit **5d** est obtenu sous forme d'un solide orangé (1,54 g, 92%).

Spectrométrie de masse haute résolution [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3$] : m/z calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Br}$ 341,9892 ; mesuré 341,9876.

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{Br}$: calculée C, 57,29% ; H, 4,57% ; trouvée C, 57,59%, H, 5,08%.

RMN ^1H (300 MHz ; CDCl_3) : 8,27 (dd, 1H, $^3J = 8,0$ Hz ; $^4J = 0,4$ Hz, H^5) ; 8,14 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz, H^{ortho}) ; 7,71 (ddd, 1H, $^3J = 7,0$ Hz, $^3J = 8,6$ Hz, $^4J = 1,6$ Hz, H^7) ; 7,67 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz, H^{para}) ; 7,56 (dd, 1H, $^3J = 8,4$ Hz, $^4J = 0,7$, H^8) ; 7,43 (ddd, 1H, $^3J = 7,3$ Hz, $^3J = 8,1$ Hz, $^4J = 0,8$ Hz, H^7) ; 4,37 (m, 2H, CH_2^a) ; 3,76 (m, 2H, CH_2^b) ; 3,64 (m, 2H, CH_2^c) ; 3,59 (s, 4H, CH_2^d et CH_2^e) ; 3,56 (m, 2H, CH_2^f) ; 3,39 (s, 3H, CH_3).

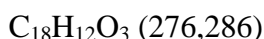
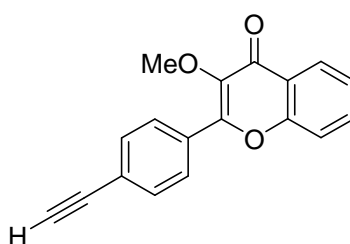
RMN ^{13}C [^1H] (75 MHz ; CDCl_3) : 175,04 (C^4) ; 155,14 (C^{10}) ; 154,41 (C^2) ; 140,49 (C^3) ; 133,59 (C^7) ; 131,66 (C^{meta}) ; 130,45 (C^{ortho}) ; 129,88 (C^{ipso}) ; 125,84 (C^5) ; 125,26 (C^{para}) ; 124,81 (C^6) ; 124,12 (C^9) ; 117,96 (C^8) ; 71,93 (CH_2^f) ; 71,46 (CH_2^a) ; 70,59 (CH_2^d) ; 70,57 (CH_2^e) ; 70,41 (CH_2^c) ; 70,34 (CH_2^b) ; 59,06 (OMe).

Mode opératoire général pour la réaction de Sonogashira-Higihara

Du triméthylsilyle acétylène (TMSA) (2 équ.), suivi par $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ (1 mol%) et de l'iodure de cuivre (I) (1 mol%) sont ajoutés à une solution de **5** (1 équ.) dans un mélange dégazé de THF/ Et_3N (1 : 1 ; 0,11 mL/mmol de **5**). Le milieu réactionnel est porté à 60°C dans un tube de Schlenk fermé pendant une nuit (CCM, éther diéthylique/pentane 7 : 3) puis le milieu est filtré sur gel de silice. Après évaporation des solvants, le résidu est repris avec un minimum de

dichlorométhane et est ajouté à un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (1 : 1 ; 25 mL/mmol). A cette solution est ajoutée de l'eau (2 mL/mmol) et du carbonate de potassium (3 éq.). Le mélange est agité à température ambiante pendant 1h (suivi CCM, pentane/éther diéthylique, 3 : 7). En fin de réaction, de l'eau (40 mL) est ajoutée et la phase aqueuse est extraite au dichlorométhane (3 x 20 mL). La phase organique est séchée sur MgSO_4 et le solvant est évaporé sous pression réduite. Après évaporation des solvants, le brut est chromatographié sur gel de silice (pentane/éther diéthylique)

2-(4-éthynylphényl)-3-(méthoxy)-4H-chromène-4-one (6a)

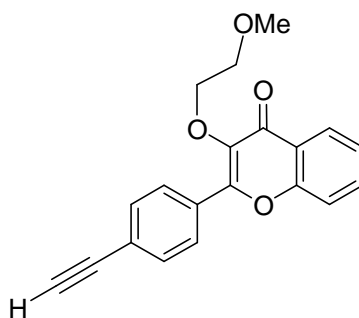


TMSA (680 μL , 4,72 mmol) ; $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ (16 mg, $23 \cdot 10^{-2}$ mmol) ; CuI (4 mg, $23 \cdot 10^{-2}$ mmol) ; **5a** (985 mg, 2,35 mmol) (SiO_2 , pentane/éther diéthylique, de 3 : 7 à 2 : 8). Le produit **6a** est récupéré sous forme d'un solide marron (785 mg, 92%).

RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 7,37 (m, 3H, H^7 et H^{meta}) ; 7,27 (d, 2H, H^{para}) ; 7,01 (m, 2H, H^8 et H^6) ; 3,55 (s, 3H, CH_3) ; 3,06 (s, 1H, $\equiv\text{CH}$).

RMN ^{13}C [^1H] (75 MHz ; CDCl_3) : 175,15 (C^4) ; 155,03 (C^{10}) ; 155,80 (C^2) ; 141,87 (C^3) ; 133,36 (C^7) ; 132,24 (C^{meta}) ; 131,81 (C^{ipso}) ; 128,96 (C^{ortho}) ; 125,38 (C^5) ; 125,08 (C^6) ; 124,43 (C^{para}) ; 123,15 (C^9) ; 118,35 (C^8) ; 84,15 (C^α) ; 78,44 (C^β) ; 58,76 (OMe).

2-(4-éthynylphényl)-3-(2-méthoxyéthoxy)-4H-chromène-4-one (6b)



$C_{20}H_{16}O_4$ (320,339)

TMSA (1000 μ L, 7,12 mmol) ; $(PPh_3)_2PdCl_2$ (41 mg, $35 \cdot 10^{-2}$ mmol) ; CuI (7 mg, $35 \cdot 10^{-2}$ mmol) ; **5b** (1500 mg, 3,56 mmol) (SiO_2 , pentane/éther diéthylique, de 3 : 7 à 2 : 8). Le produit **6b** est isolé sous forme d'un solide marron (340 mg, 70%).

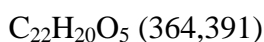
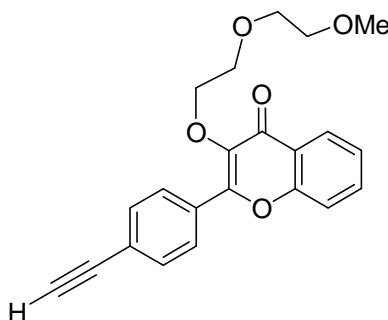
Spectrométrie de masse haute résolution $[M^+]$ pour $C_{20}H_{16}O_4$: m/z calculé 320,1049 ; mesuré 320,1052.

Analyse élémentaire pour $C_{20}H_{16}O_4$ calculée C, 74,99% ; H, 5,03%, trouvée C, 74,38% ; H, 4,97%.

RMN 1H (300 MHz ; $CDCl_3$) : 8,28 (d, 1H, $^3J = 8,0$ Hz, H^5) ; 8,21 (d, 2H, $^3J = 8,6$ Hz, H^{ortho}) ; 7,71 (ddd, 1H, $^3J = 7,1$ Hz, $^3J = 8,5$ Hz, $^4J = 1,6$ Hz, H^7) ; 7,64 (d, 2H, $^3J = 8,6$ Hz, H^{meta}) ; 7,56 (d, 1H, $^3J = 8,1$ Hz, H^8) ; 7,42 (t, 1H, $^3J = 8,0$ Hz, H^6) ; 4,33 (m, 2H, CH_2^a) ; 3,67 (m, 2H, CH_2^b) ; 3,30 (s, 3H, OMe) ; 3,25 (s, 1H, $\equiv CH$).

RMN $[^1H]$ ^{13}C (75 MHz ; $CDCl_3$) : 175,05 (C^4) ; 155,18 (C^{10}) ; 154,60 (C^2) ; 140,78 (C^3) ; 133,63 (C^7) ; 132,02 (C^{meta}) ; 131,18 (C^{ipso}) ; 128,69 (C^{ortho}) ; 125,83 (C^5) ; 124,80 (C^6) ; 124,34 (C^{para}) ; 124,11 (C^9) ; 118,01 (C^8) ; 83,17 (C^α) ; 79,41 (C^β) ; 71,72 (CH_2^b) ; 71,49 (CH_2^a) ; 58,74 (OMe).

**3-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)-2-(4-éthynylphényl)-4H-chromène-4-one
(6c)**



TMSA (720 μ L, 5,10 mmol) ; $(PPh_3)_2PdCl_2$ (18 mg, $2,5 \cdot 10^{-2}$ mmol) ; CuI (5 mg, $2,5 \cdot 10^{-2}$ mmol) ; **5c** (1070 mg, 2,55 mmol) (SiO_2 , pentane/éther diéthylique, 9 : 1 à 7 : 3). Le produit **6c** est obtenu sous forme d'un solide blanc (588 mg, 63%).

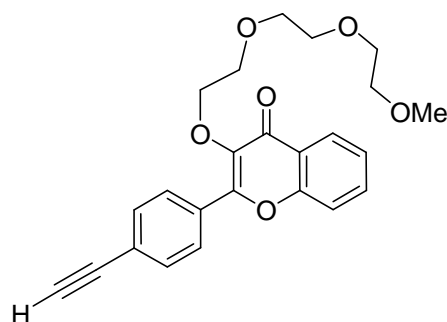
Spectrométrie de masse haute résolution $[M^+]$ pour $C_{22}H_{20}O_5$: m/z calculé 364,1311 ; mesuré 364,1313.

Analyse élémentaire pour $C_{22}H_{20}O_5$ calculée C, 72,51% ; H, 5,53% ; trouvée C, 72,29% ; H, 5,57%.

RMN 1H (300 MHz ; $CDCl_3$) : 8,26 (dd, 1H, $^3J = 6,1$ Hz, $^4J = 1,4$ Hz, H^5) ; 8,22 (d, 2H, $^3J = 8,6$ Hz, H^{ortho}) ; 7,70 (ddd, 1H, $^3J = 7,7$ Hz, $^3J = 8,2$ Hz, $^4J = 1,6$ Hz, H^7) ; 7,63 (d, 2H, $^3J = 8,5$ Hz, H^{meta}) ; 7,56 (d, 1H, $^3J = 8,3$ Hz, H^8) ; 7,42 (t, 1H, $^3J = 7,9$ Hz, H^6) ; 4,38 (t, 2H, $^3J = 9,0$ Hz, CH_2^a) ; 3,77 (t, 2H, $^3J = 9,0$ Hz, CH_2^b) ; 3,55 (m, 2H, CH_2^c) ; 3,48 (m, 2H, CH_2^d) ; 3,37 (s, 3H, OMe) ; 3,25 (s, 1H, $\equiv CH$).

RMN ^{13}C [1H] (75 MHz ; $CDCl_3$) : 175,08 (C^4) ; 155,17 (C^{10}) ; 154,50 (C^2) ; 140,71 (C^3) ; 133,59 (C^7) ; 132,02 (C^{meta}) ; 131,21 (C^{ipso}) ; 128,37 (C^{ortho}) ; 125,81 (C^5) ; 124,78 (C^6) ; 124,32 (C^{para}) ; 124,11 (C^9) ; 117,98 (C^8) ; 83,17 (C^{β}) ; 79,37 (C^{α}) ; 71,86 (CH_2^d) ; 71,47 (CH_2^a) ; 70,38 (CH_2^b) ; 70,31 (CH_2^c) ; 59,03 (OMe).

3-(2-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)éthoxy)-2-(4-éthynylphényl)-4H-chromène-4-one (6d)



$C_{24}H_{24}O_6$ (408,444)

TMSA (900 μ L, 6,27 mmol) ; $(PPh_3)_2PdCl_2$ (21 mg., 47.10^{-2} mmol) ; CuI (8,96 mg, 47.10^{-2} mmol) ; **5d** (1,45 g, 3,14 mmol) (SiO_2 , pentane/éther diéthylique, de 3 : 7 à 2 : 8). Le produit **6d** est obtenu sous forme d'un solide beige (1,08 g, 86%).

Spectrométrie de masse haute résolution $[M^+]$ pour $C_{24}H_{24}O_6$: m/z calculé 408,1573 ; mesuré 408,1569 et m/z pour $[M^+ - C_5H_{12}O_3]$ calculé 288,0786 ; mesuré 288,0793.

Analyse élémentaire pour $C_{24}H_{24}O_6$ calculée C, 70,57% ; H, 5,92%, trouvée C, 69,87% ; H, 5,97%.

RMN 1H (300 MHz ; $CDCl_3$) : 8,23 (d, 1H, $^3J = 8,3$ Hz, $^4J = 1,6$ Hz, H^5) ; 8,18 (d, 2H, $^3J = 8,6$ Hz, H^{ortho}) ; 7,68 (ddd, 1H, $^3J = 7,1$ Hz, $^3J = 8,6$ Hz, $^4J = 1,6$ Hz, H^7) ; 7,63 (d, 2H, $^3J = 8,6$ Hz, H^{meta}) ; 7,53 (d, 1H, $^3J = 8,2$ Hz, H^8) ; 7,39 (t, 1H, $^3J = 8,0$ Hz, H^6) ; 4,35 (m, 2H, CH_2^a) ; 3,74 (m, 2H, CH_2^b) ; 3,61 (m, 2H, CH_2) ; 3,56 (s, 4H, CH_2 et CH_2) ; 3,52 (m, 2H, CH_2) ; 3,37 (s, 3H, OMe) ; 3,24 (s, 1H, $\equiv CH$).

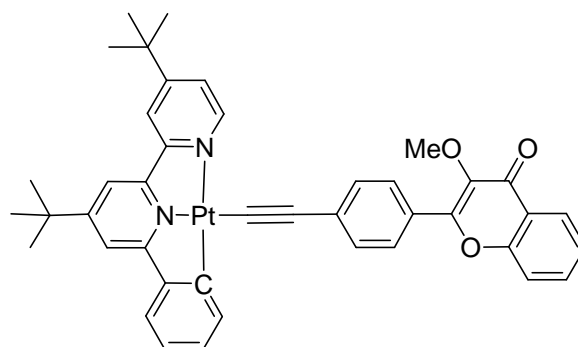
RMN ^{13}C [1H] (75 MHz ; $CDCl_3$) : 175,03 (C^4) ; 155,14 (C^{10}) ; 154,42 (C^2) ; 140,69 (C^3) ; 133,59 (C^7) ; 132,01 (C^{meta}) ; 131,18 (C^{ipso}) ; 128,72 (C^{ortho}) ; 125,77 (C^5) ; 124,71 (C^6) ; 124,31 (C^{para}) ; 124,08 (C^9) ; 117,97 (C^8) ; 83,15 (C^α) ; 79,48 (C^β) ; 71,91 (CH_2^b) ; 71,48 (CH_2^a) ; 70,56 (CH_2) ; 70,53 (CH_2) ; 70,39 (CH_2) ; 70,34 (CH_2) ; 59,02 (OMe).

Mode opératoire générale des complexes 7a-d

Méthode A : ($N^{\wedge}N^{\wedge}C\text{-}^t\text{Bu-pbpy}$)PtCl (1 éq.) et le composé **6** adéquat (2,5 éq.) sont mis en solution dans un mélange diisopropylamine/dichlorométhane (solvants anhydres, 1/1, 65 mL/mmol). Le mélange est dégazé plusieurs fois à température ambiante puis à basse température. De l'iodure de cuivre (I) (0,05 éq.) est ajouté et le mélange est mis au reflux pendant 48h. Après refroidissement à température ambiante, le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu est repris avec du dichlorométhane, filtré sur alumine avec du dichlorométhane/éther diéthylique (1:1). Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur gel de silice (dichlorométhane/éther diéthylique, de 10/0 à 7/3). Le solide d'aspect huileux obtenu est recristallisé durant une nuit au réfrigérateur dans un mélange dichlorométhane/éther diéthylique.

Méthode B : Dans un tube de Schlenk fermé, le composé **6** adéquat (1,2 éq.) est ajouté à une solution de NaOH (1,05 éq.) dans du méthanol (0,15 mL/mmol) soigneusement dégazé et le mélange est ensuite agité 30 min à 40°C. ($N^{\wedge}N^{\wedge}C\text{-}^t\text{Bu-pbpy}$)PtCl (1 éq.) en solution dans le dichlorométhane (2 mL) est ajouté et le milieu réactionnel est agité pendant 2 jours à 40°C. Le mélange est évaporé à sec puis le brut de réaction est repris avec un mélange Ether diéthylique/Dichlorométhane (16 μL /mmol) et filtré sur alumine. Après évaporation des solvants, le résidu est chromatographié sur gel de silice (dichlorométhane, 100% ; à dichlorométhane/éther, 90/10). Le solide d'aspect huileux obtenu est recristallisé durant une nuit au réfrigérateur dans un mélange dichlorométhane/éther diéthylique.

[C[^]N[^]N]Pt-C≡C-FLVOMe (7a)



$C_{42}H_{38}N_2O_3Pt$ (813,841)

Méthode A : **6a** (150 mg, 0,78 mmol), (*N*[^]*N*[^]*C*⁻^tBu-pbpy)PtCl (124 mg, 0,22 mmol), CuI (2 mg, 1,1.10⁻²mmol). **7a** (105 mg, 60%)

Méthode B : **6a** (37,2 mg, 0,145 mmol), (*N*[^]*N*[^]*C*⁻^tBu-pbpy)PtCl (70 mg, 0,122 mmol), NaOH (19,51 mg, 0,488 mmol). **7a** (63 mg, 62%).

Spectrométrie de masse haute résolution [*M*⁺+Na] pour $C_{42}H_{38}N_2O_3PtNa$: *m/z* calculé 835,24069 ; mesuré 835,2401.

Analyse élémentaire pour $C_{42}H_{38}N_2O_3Pt$: calculée C, 61,98% ; H, 4,71% ; N, 3,44% ; trouvée C, 61,85% ; H, 4,71% ; N, 3,49%.

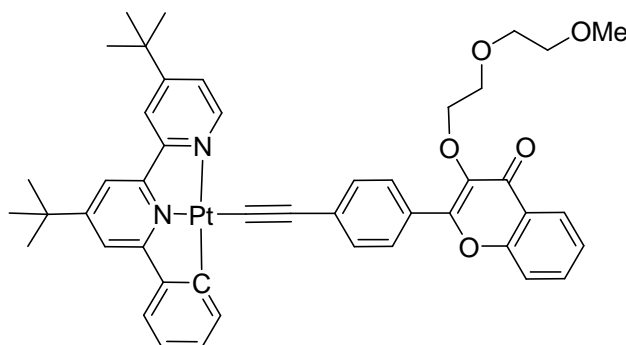
RMN ¹H (300 MHz ; CDCl₃) : 9,11 (dd, 1H, ³*J* = 5,7 Hz, ³*J*_{Pt-H} = 14,6 Hz, H^{6py}) ; 8,30 (dd, 1H, ³*J* = 8,0 Hz, ⁴*J* = 1,5 Hz, H⁵) ; 8,12 (d, 2H, ³*J* = 8,6 Hz, H^{ortho}) ; 7,96 (ddd, 1H, ³*J* = 7,4 Hz, ³*J*_{Pt-H} = 64,9 Hz, H^{6Ph}) ; 7,84 (d, 1H, ⁴*J* = 1,6 Hz, H^{3py}), 7,70 (m, 3H, H^{meta} et H⁷) ; 7,56 (m, 4H, H^{3py*}, H^{5py*}, H^{5py} et H⁸) ; 7,41 (m, 2H, H⁶ et H^{3Ph}) ; 7,19 (ddd, 1H, ³*J* = 8,0 Hz, ³*J* = 6,7 Hz, ⁴*J* = 1,3 Hz, H^{5Ph}) ; 7,09 (ddd, 1H, ³*J* = 8,0 Hz, ³*J* = 6,9 Hz, ⁴*J* = 1,2 Hz, H^{4Ph}) ; 3,95 (s, 3H, OMe) ; 1,48 (s, 9H, *t*-Bupy*) ; 1,46 (s, 9H, *t*-Bupy).

RMN ¹³C [¹H] (75 MHz ; CDCl₃) : 175,08 (C⁴) ; 165,14 (C^{6py*}) ; 163,62 (C^{4py*}) ; 163,62 (C^{4py}) ; 158,13 (C^{2py}) ; 156,04 (C²) ; 155,23 (C¹⁰) ; 154,43 (C^{2py*}) ; 151,55 (C^{6py}) ; 147,12 (C^{2Ph}) ; 142,20 (C^{1Ph}) ; 141,27 (C³) ; 138,52 (C^{6Ph}) ; 133,26 (C⁷) ; 131,85 (C^{para} et C^{meta}) ; 131,28 (C^{5Ph}) ; 128,28 (C^{ortho}) ; 126,86 (C^{ipso}) ; 125,76 (C⁵) ; 124,56 ; 124,50 ; 124,27 ; 124,18 (C^{5py}, C⁶, C^{3Ph}, C⁹) ; 123,61 (C^{4Ph}) ; 119,17 (C^{3py}) ; 118,00 (C⁸) ; 115,54 (C^{5py*}) ; 114,51 (C^{3py*}) ; 111,62 (C^α) ; 106,44 (C^β) ; 60,00 (OMe) ; 36,01 (C_{IV}^{*t*-Bupy*}) ; 35,74 (C_{IV}^{*t*-Bupy}) ; 30,58 (*t*-Bupy) ; 30,37 (*t*-Bupy*).



RMN ^{13}C [^1H] (75 MHz ; CDCl_3) : 174,98 (C^4) ; 165,18 (C^{6py^*}) ; 163,64 (C^{4py^*}) ; 163,58 ($\text{C}^{4\text{py}}$) ; 158,12 ($\text{C}^{2\text{py}}$) ; 156,19 (C^2) ; 155,42 (C^{10}) ; 154,41 (C^{2py^*}) ; 151,56 ($\text{C}^{6\text{py}}$) ; 147,10 ($\text{C}^{2\text{Ph}}$) ; 142,19 ($\text{C}^{1\text{Ph}}$) ; 140,22 (C^3) ; 138,55 ($\text{C}^{6\text{Ph}}$) ; 133,22 (C^7) ; 131,93 (C^{para}) ; 131,70 (C^{meta}) ; 131,32 ($\text{C}^{5\text{Ph}}$) ; 128,37 (C^{ortho}) ; ; 126,92 (C^{ipso}) ; 125,72 (C^5) ; 124,60 ($\text{C}^{5\text{py}}$) ; 124,48 (C^6) ; 124,22 ($\text{C}^{3\text{Ph}}$) ; 124,19 (C^9) ; 123,62 ($\text{C}^{4\text{Ph}}$) ; 119,15 ($\text{C}^{3\text{py}}$) ; 117,99 (C^8) ; 115,54 (C^{5py^*}) ; 114,49 (C^{3py^*}) ; 111,15 (C^α) ; 106,59 (C^β) ; 71,81 (CH_2^{b}) ; 71,27 (CH_2^{a}) ; 58,80 (OMe) ; 36,00 ($\text{C}_{\text{IV}}^{t\text{-Bupy}^*}$) ; 35,73 ($\text{C}_{\text{IV}}^{t\text{-Bupy}}$) ; 30,57 ($t\text{-Bupy}$) ; 30,56 ($t\text{-Bupy}^*$).

[C^{^N^N}]Pt-C≡C-FLVO(CH₂CH₂O)₂Me (7c)



C₄₆H₄₆N₂O₅Pt (901,946)

Méthode A : **6c** (284 mg, 0,78 mmol), (N^{^N^C}-^tBu-pbpy)PtCl (179 mg, 0,31 mmol), CuI (2,97 mg, 15,61mmol). **7c** (204 mg, 66%).

Méthode B : **6c** (100 mg, 0,27 mmol), (N^{^N^C}-^tBu-pbpy)PtCl (131 mg, 0,23 mmol), NaOH (9,6 mg, 0,24 mmol). **7b** (142 mg, 65%).

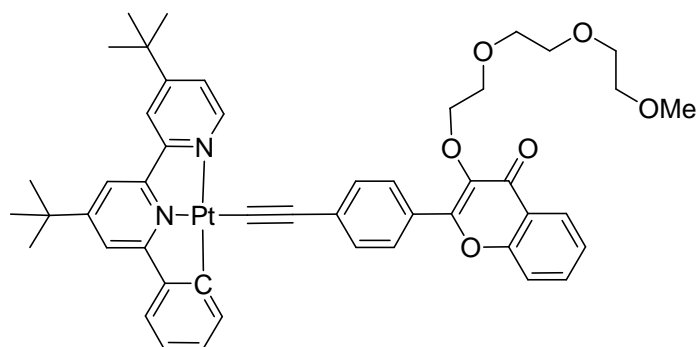
Spectrométrie de masse haute résolution [M⁺] pour C₄₆H₄₆N₂O₅Pt : m/z calculé 901,31118 ; mesuré 901,3109.

Analyse élémentaire pour C₄₆H₄₆N₂O₅Pt : calculée C, 61,26% ; H, 5,14% ; N, 3,11% ; trouvée C, 61,55% ; H, 5,49% ; N, 3,33%.

RMN ¹H (500 MHz ;CDCl₃) : 9,11 (dd, 1H, ³J = 5,7 Hz, ⁴J = 0,3 Hz, H^{6py}) ; 8,25 (dd, 1H, ³J = 8,1 Hz, ⁴J = 1,4 Hz, H⁵) ; 8,16 (d, 2H, ³J = 8 Hz, H^{ortho}) ; 7,97 (dd, 1H, ³J = 7,5 Hz, ⁴J = 1Hz, H^{6Ph}) ; 7,83 (d, 1H, ⁴J = 1,7 Hz, H^{3py}), 7,67 (m, 3H, H^{meta} et H⁷) ; 7,56 (m, 4H, H^{3py*}, H^{5py*}, H^{5py} et H⁸) ; 7,42 (dd, 1H, ³J = 7,7 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, H^{3Ph}), 7,39 (ddd, 1H, ³J = 8,1 Hz, ³J = 6,9 Hz, ⁴J = 1,3 Hz, H⁶) ; 7,17 (ddd, 1H, ³J = 8,1 Hz, ³J = 6,7 Hz, ⁴J = 1,4 Hz, H^{5Ph}) ; 7,08 (ddd, 1H, ³J = 8,1 Hz, ³J = 6,9 Hz, ⁴J = 1,3 Hz, H^{4Ph}) ; 4,34 (m, 2H, CH₂^a) ; 3,79 (m, 2H, CH₂^b) ; 3,58 (m, 2H, CH₂^c) ; 3,51 (m, 2H, CH₂^d) ; 3,38 (s, 3H, OMe) ; 1,46 (s, 9H, *t*-Bupy*) ; 1,44 (s, 9H, *t*-Bupy).

RMN ¹³C [¹H] (75 MHz ; CDCl₃) : 175,01 (C⁴) ; 165,19 (C^{6py*}) ; 163,67 (C^{4py*}) ; 163,62 (C^{4py}) ; 158,13 (C^{2py}) ; 156,13 (C²) ; 155,20 (C¹⁰) ; 154,41 (C^{2py*}) ; 151,54 (C^{6py}) ; 147,12 (C^{2Ph}) ; 142,17 (C^{1Ph}) ; 140,13 (C³) ; 138,53 (C^{6Ph}) ; 133,21 (C⁷) ; 131,92 (C^{para}) ; 131,66 (C^{meta}) ; 131,30 (C^{5Ph}) ; 128,42 (C^{ortho}) ; 126,97 (C^{ipso}) ; 125,70 (C⁵) ; 124,60 (C^{5py}) ; 124,47 (C⁶) ; 124,20 (C^{3Ph} et C⁹) ; 123,64 (C^{4Ph}) ; 119,16 (C^{3py}) ; 117,97 (C⁸) ; 115,55 (C^{5py*}) ; 114,50 (C^{3py*}) ; 111,13 (C^α) ; 106,58 (C^β) ; 71,95 (CH₂^d) ; 71,33 (CH₂^a) ; 70,46 (CH₂^b) ; 70,35 (CH₂^c) ; 59,10 (OMe) ; 36,00 (C_{IV} ^{*t*-Bupy*}) ; 35,73 (C_{IV} ^{*t*-Bupy}) ; 30,56 (*t*-Bupy) ; 30,35 (*t*-Bupy*).

[C^NN]Pt-C≡C-FLVO(CH₂CH₂O)₃Me (7d)



C₄₈H₅₀N₂O₆Pt (945,998)

Méthode A : **6e** (356 mg, 0,87 mmol), (*N*^N*C*-^tBu-pbpy)PtCl (200 mg, 0,35 mmol), CuI (3 mg, 1,75.10⁻² mmol). **7d** (217 mg, 66%).

Spectrométrie de masse haute résolution $[M+Na]^+$ pour $[C_{48}H_{50}N_2NaO_6Pt+Na]$: m/z calculé 967,3193 ; mesuré 967,3214.

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_6\text{Pt}$: calculée C, 60,94%, H, 5,33%, N, 2,96%, trouvée C, 61,00%, H, 5,46%, N, 2,90%.

RMN ^1H (500 MHz ; CDCl_3) : 9,14 (d, 1H, $^3J = 5,7$ Hz, $\text{H}^{6\text{py}}$) ; 8,25 (dd, 1H, $^3J = 8,6$ Hz, $^4J = 1,1$ Hz, H^5) ; 8,15 (d, 2H, $^3J = 8,6$ Hz, H^{ortho}) ; 7,99 (dd, 1H, $J_{\text{H-H}} = 6,8$ Hz, $J_{\text{Pt-H}} = 63,9$ Hz, $\text{H}^{6\text{Ph}}$) ; 7,84 (d, 1H, $^4J = 1,2$ Hz, $\text{H}^{3\text{py}}$) ; 7,67 (m, 3H, H^{meta} et H^7) ; 7,61 (s, 1H, $\text{H}^{5\text{py}*}$) ; 7,57 (m, 3H, H^8 , $\text{H}^{3\text{py}*}$, $\text{H}^{5\text{py}}$) ; 7,44 (d, 1H, $^3J = 7,2$ Hz, $\text{H}^{3\text{Ph}}$) ; 7,39 (ddd, 1H, $^3J = 7,2$ Hz, $^3J = 8$ Hz, $^4J = 0,8$ Hz, H^6) ; 7,20 (ddd, 1H, $^3J = 6,3$ Hz, $^3J = 7,3$ Hz, $^4J = 1$ Hz, $\text{H}^{5\text{Ph}}$) ; 7,09 (ddd, $^3J = 8,5$ Hz, $^3J = 7,3$ Hz, $^4J = 1,2$ Hz, $\text{H}^{4\text{Ph}}$) ; 4,33 (m, 2H, CH_2^{a}) ; 3,78 (m, 2H, CH_2^{b}) ; 3,63 (m, 6H, CH_2^{e} , CH_2^{c} et CH_2^{d}) ; 3,53 (m, 2H, CH_2^{f}) ; 3,34 (s, 3H, OMe) ; 1,47 (s, 9H, *t*-Bupy*) ; 1,45 (s, 9H, *t*-Bupy).

RMN ^{13}C [^1H] (75 MHz ; CDCl_3) : 174,99 (C^4) ; 165,27 (C^{6py^*}) ; 163,73 (C^{4py^*}) ; 163,68 ($\text{C}^{4\text{py}}$) ; 158,11 ($\text{C}^{2\text{py}}$) ; 156,08 (C^2) ; 155,20 (C^{10}) ; 154,40 (C^{2py^*}) ; 151,58 ($\text{C}^{6\text{py}}$) ; 147,09 ($\text{C}^{2\text{Ph}}$) ; 142,13 ($\text{C}^{1\text{Ph}}$) ; 140,15 (C^3) ; 138,57 ($\text{C}^{6\text{Ph}}$) ; 133,19 (C^7) ; 131,88 (C^{para}) ; 131,66 (C^{meta}) ; 131,39 ($\text{C}^{5\text{Ph}}$) ; 128,40 (C^{ortho}) ; 126,99 (C^{ipso}) ; 125,71 (C^5) ; 124,67 ($\text{C}^{5\text{py}}$) ; 124,46 (C^6) ; 124,21 (C^9 et $\text{C}^{3\text{Ph}}$) ; 123,69 ($\text{C}^{4\text{Ph}}$) ; 119,13 ($\text{C}^{3\text{py}}$) ; 117,97 (C^8) ; 115,57 (C^{5py^*}) ; 114,44 (C^{3py^*}) ; 110,97 (C^α) ; 106,63 (C^β) ; 71,92 (CH_2^{f}) ; 71,35 (CH_2^{a}) ; 70,62 (CH_2^{e}) ; 70,56 (CH_2^{d}) ; 70,49 (CH_2^{c}) ; 70,44 (CH_2^{b}) ; 59,01 (OMe) ; 36,01 ($\text{C}_{\text{IV}}^{t\text{-Bupy}^*}$) ; 35,75 ($\text{C}_{\text{IV}}^{t\text{-Bupy}}$) ; 30,57 ($t\text{-Bupy}$) ; 30,36 ($t\text{-Bupy}^*$).

CHAPITRE V :
Synthèse et caractérisation d'un complexe de platine
cyclométallé binucléaire à ligand ponté
bis(éthynylflavone). Interactions intramoléculaires et
complexation de cations.

1. introduction.

Il a été montré que le complexe binucléaire de platine à ligand terpyridine ponté par une chaîne polyéthylène glycol et ligand éthnylphényle que des interactions Pt--Pt et π -- π pouvaient être contrôlées par la température (Figure 1).¹ Ces interactions métal-métal sont rendues possibles par la planéité des complexes de platine à ligand polypyridine et acétylure. Elles conduisent à l'éclatement des orbitales moléculaires ($2d_{z^2} \rightarrow d\sigma$ et $d\sigma^*$), permettant de nouvelles transitions de plus basses énergies (Figure 1), et tout particulièrement le transfert de charge métal-métal-ligand (MMLCT). En spectrométrie d'absorption, la formation des interactions se traduit par l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption entre 400 nm et 700 nm (MMLCT, $d\sigma^* \rightarrow d\pi^*$) qui peut être accompagnée par une diminution en intensité de la bande d'absorption MLCT.¹⁻⁴ En spectrométrie d'émission, l'irradiation dans la nouvelle bande d'absorption peut conduire à une émission dans le proche infrarouge (600-1000 nm) attribuée à l'état triplet $^3\text{MMLCT}$.¹⁻⁴

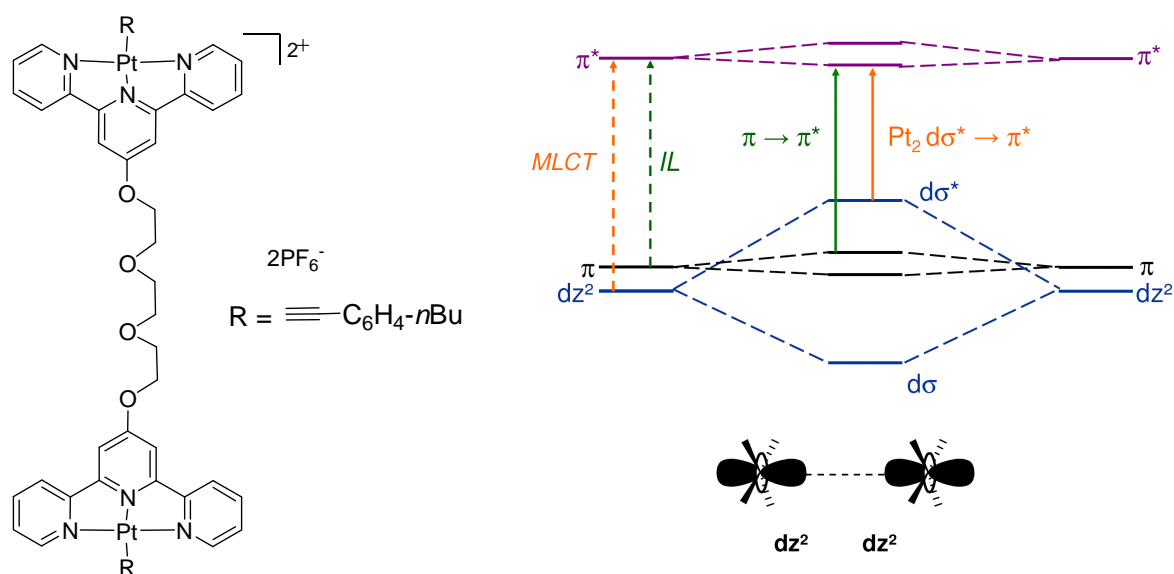


Figure 1 : Gauche : complexe ayant de interactions intramoléculaires Pt-Pt contrôlées par la température ; Droite : diagramme simplifié des orbitales moléculaires frontières consécutives à une interaction entre deux d_{z^2} .

Pour la conception d'un complexe binucléaire nous nous sommes inspirés d'un complexe d'or où les interactions Au--Au étaient induites par la coordination du magnésium (II),⁵ nous avons envisagé un complexe bimétallique de platine de telle manière que les centres métalliques puissent être en interaction, l'ensemble générant ainsi le chromophore de la sonde moléculaire. Le récepteur doit être tel que la coordination d'un substrat (e.g. cations métalliques) doit provoquer des changements dans la conformation du complexe de façon à casser les interactions métal-métal existantes (Figure 2).

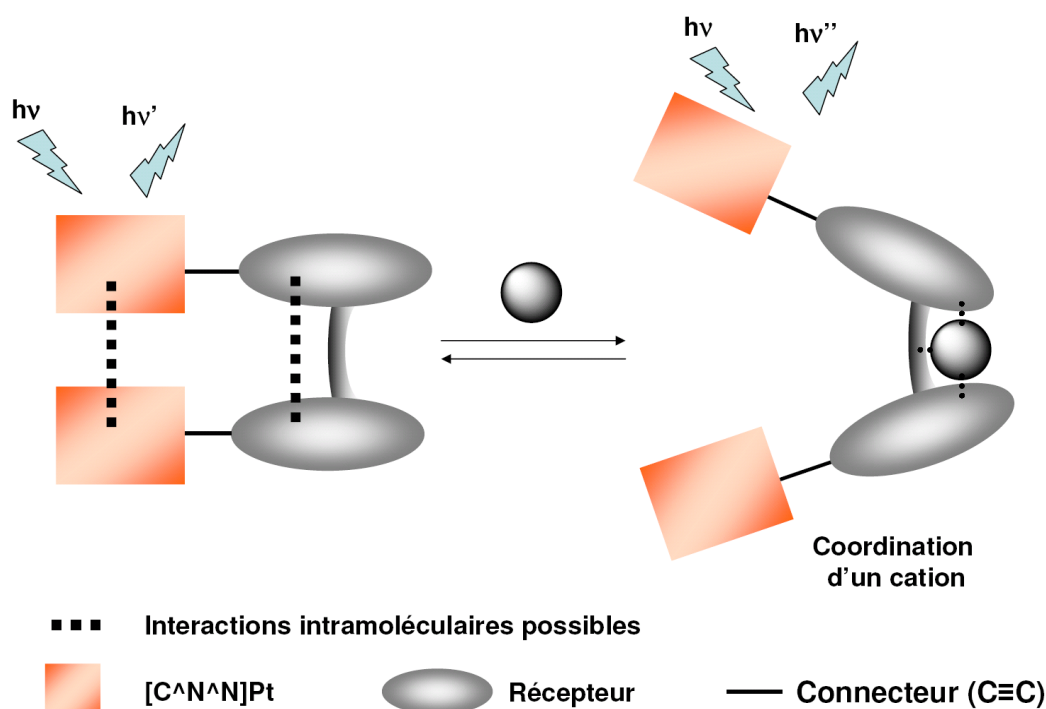


Figure 2 : Contrôle des interactions intramoléculaires par la coordination d'un cation.

Dans le chapitre précédent nous avons montré que les complexes de platine cyclométallés à ligand éthynylflavonoïde sont de bons modèles de sonde moléculaire pour la détection de cations, notamment de plomb (II), et présentent des propriétés lumineuses intéressantes. Nous avons entrepris la synthèse d'un complexe binucléaire de platine cyclométallé à ligand bis(éthynylflavonole) **11** et le composé mononucléaire **9** correspondant, possédant deux fragments flavonoïdes (Schéma 1). La synthèse de ces complexes ainsi que celles des ligands sera présentée dans une première partie. Dans une seconde partie, nous étudierons les propriétés photophysiques de ces complexes et nous les comparons à celles du complexe **A** étudié précédemment (Chap. IV). Nous étudierons par spectrométrie UV-visible et de luminescence l'influence de la coordination d'un cation sur ces propriétés photophysiques.

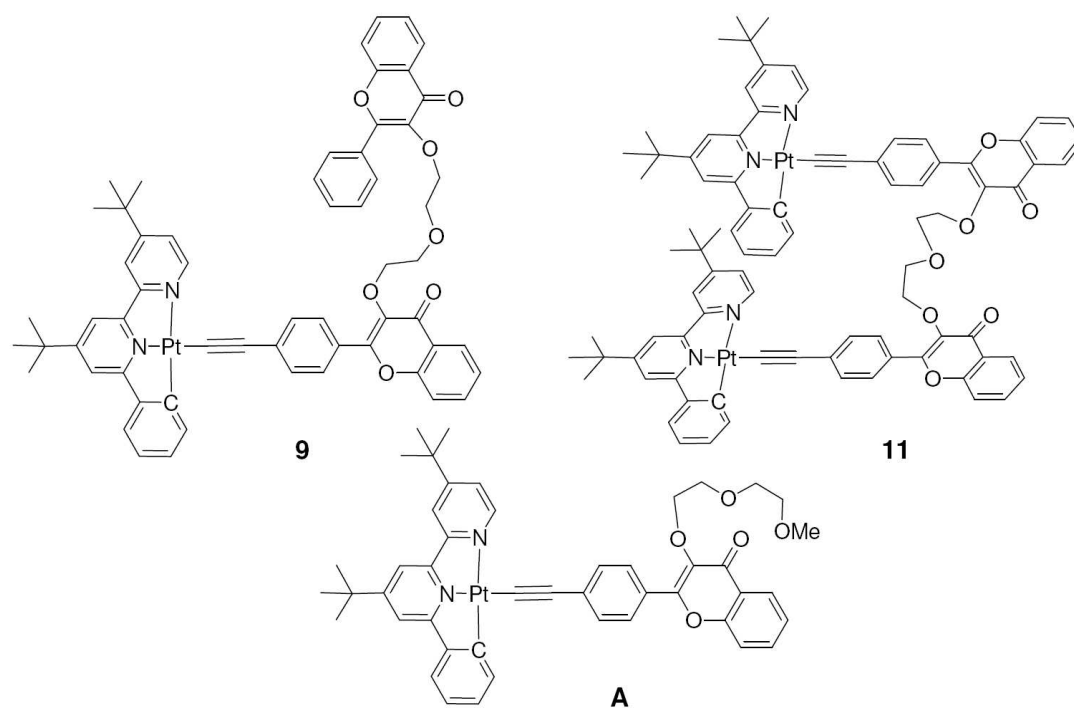


Schéma 1 : Complexes 9, 11 et A.

2. Synthèse et caractérisation du complexe mononucléaire **9** et du complexe binucléaire **11**.

Compte tenu des résultats obtenus dans le chapitre IV, nous avons choisi de synthétiser le complexe binucléaire **11** et le composé modèle **9** (Schéma 2) afin de savoir : (i) si des interactions Pt--Pt intramoléculaires pouvaient exister au sein du complexe **11**. (ii) si ces interactions pouvaient être contrôlées par la coordination d'un cation. Les complexes de platine cyclométallé à ligand éthynylflavonoïdes ont des propriétés optiques et de coordination qui se sont révélés tout à fait intéressantes. Les flavonoïdes sont facilement modifiables par l'alkylation de l'atome d'oxygène ³O (Schéma 2) et les composés **11** et **9** sont facilement accessibles. Les alcynes vrais **8** et **10**, précurseurs des complexes **9** et **11**, peuvent être facilement obtenus par réaction avec le dibromure d'alkyle **7**. Ce dernier a été choisi afin de conférer au complexe assez de souplesse pour permettre aux deux centres métalliques (**11**) d'entrer en interaction. De plus, nous avons vu dans le chapitre précédent que l'oxygène ³O ne participait pas à la coordination des cations, ainsi nous pensons avoir une bonne sélectivité avec seulement trois oxygènes (deux carbonyles et oxygène central du pont éther) pour la complexation de cations.

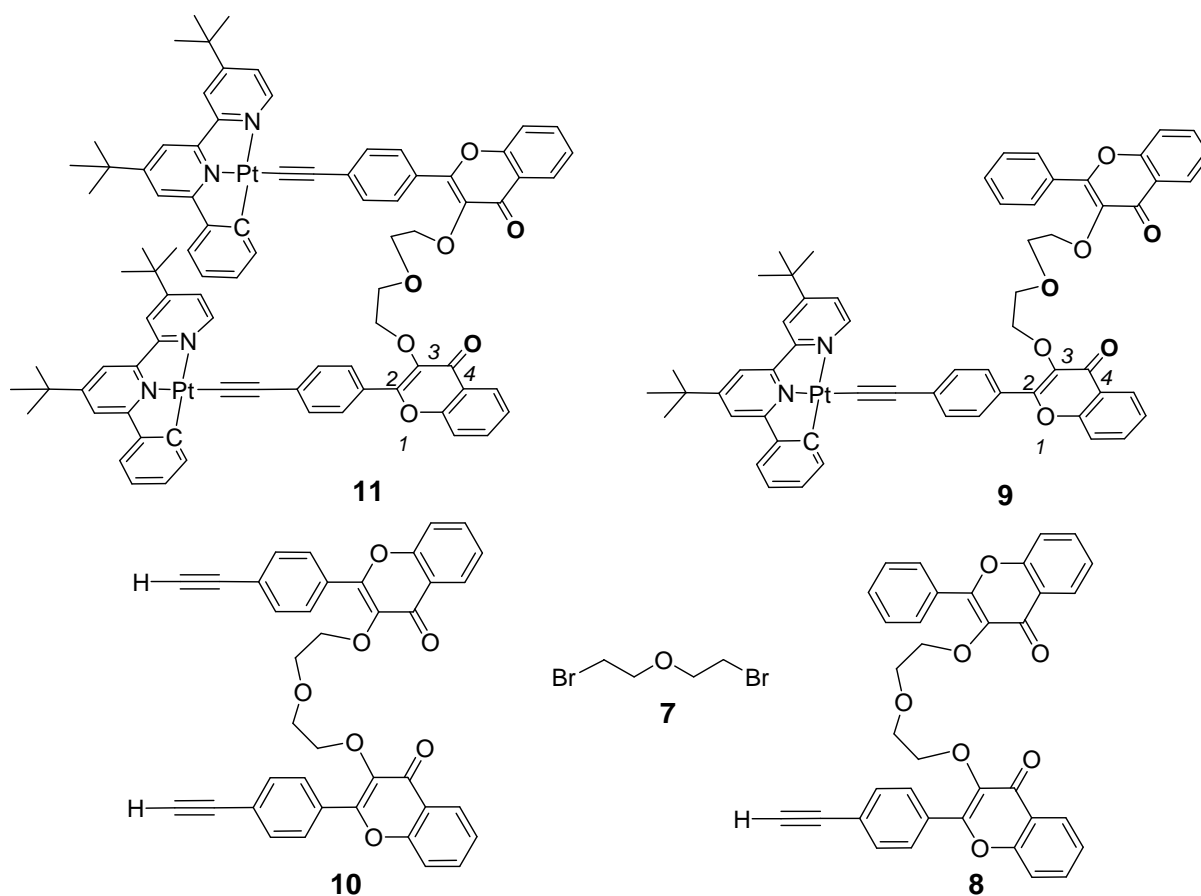


Schéma 2 Composés clés rencontrés au cours de ce chapitre.

2.1. Synthèse des ligands acétyléniques 8 et 10.

La synthèse du composé *p*-éthynylflavonol **3** et les mécanismes des réactions impliquées ont été décrits dans le chapitre IV.

2.1.2. Synthèse du composé 8.

La 3-hydroxychalcone **4** est obtenue par la réaction de Claisen-Schmidt (Schéma 3).^{6,7} La 2'-hydroxyacétophénone et le benzaldéhyde sont additionnés à une solution de dihydroxyde de baryum dans le méthanol. Après une nuit au reflux du solvant, le mélange est acidifié, un précipité apparaît et le mélange est filtré. Des lavages du solide obtenu permettent d'obtenir la chalcone **4** sous la forme d'une poudre jaune (55 %).

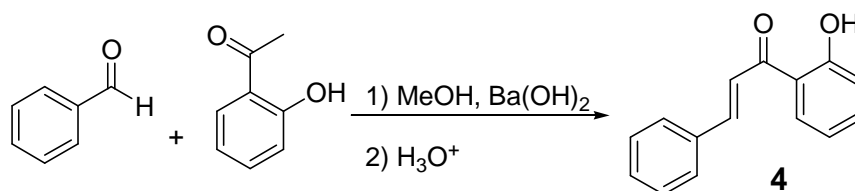


Schéma 3 : Synthèse de la 3-hydroxychalcone **4**.

La 3-hydroxyflavone (flavonol ou FLVOH) **5** est obtenue par la réaction de Algar-Flynn-Oyamada (Schéma 4).^{6,8,9} Le composé **4** est mis en solution dans un mélange diméthylsulfoxyde / eau maintenu entre 0°C et 10°C et du peroxyde d'hydrogène est additionné soigneusement. Après hydrolyse et purification par recristallisation la 3-hydroxyflavone est obtenue sous forme d'une poudre jaune avec des rendements variants de 20 % à 50 %.

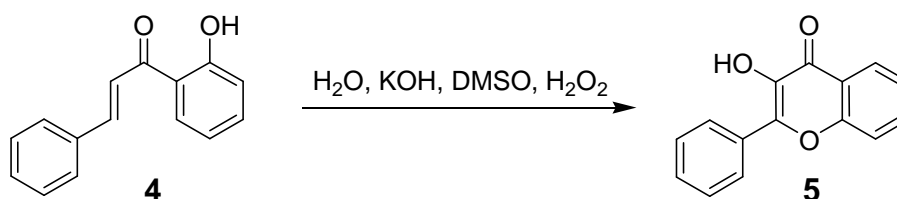
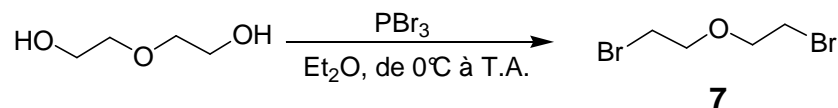
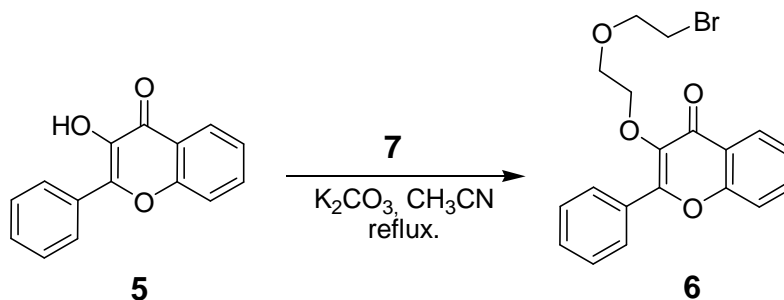


Schéma 4 : Synthèse de la 3-hydroxyflavone **5**.

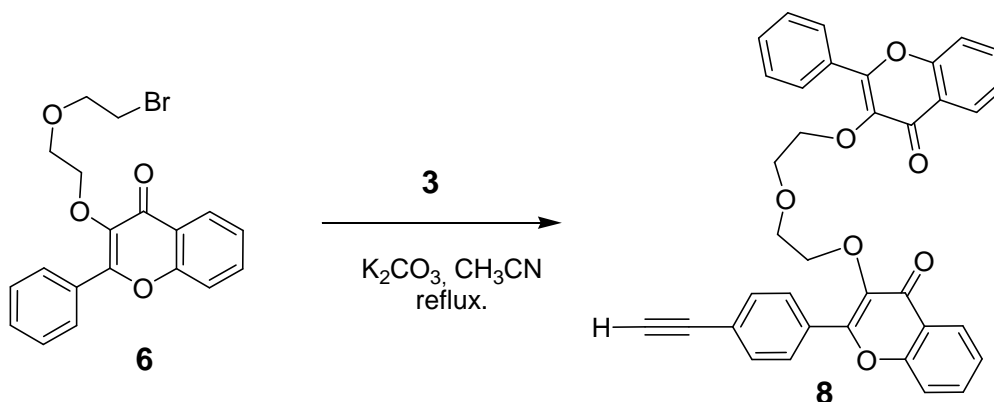
Le bis(2-bromoéthyl)éther **7** a été obtenu par action de la tribromophosphine sur le diéthylène glycol (Schéma 5).¹⁰ Le diéthylène glycol est mis en solution dans de l'éther diéthylique anhydre à 0°C et la tribromophosphine est ajoutée délicatement. Après hydrolyse et évaporation du solvant, le composé **7** est obtenu sous la forme d'un liquide incolore et translucide (49 %).

Schéma 5 : Synthèse du bis(2-bromoéthyl)éther **7**.

Un léger excès de **7**, en solution dans l'acétonitrile distillé, est ajouté au goutte à goutte au composé **5** en solution dans l'acétonitrile anhydre et à un large excès de carbonate de potassium en suspension (Schéma 6). Après une nuit au reflux du solvant et évaporation du solvant, une chromatographie sur gel de silice permet d'obtenir le composé **6** sous la forme d'un solide blanchâtre (40 %, réaction non optimisée).

Schéma 6 : Synthèse du composé **6**.

Le composé **8** (Schéma 7) est synthétisé dans les mêmes conditions qui précèdent et est obtenu sous la forme d'une huile translucide légèrement jaune (50 %, réaction non optimisée).

Schéma 7 : Synthèse du composé **8**.

2.1.1. Synthèse du composé 10.

Le composé bisflavonol **10** est obtenu par la réaction de deux équivalents du composé **3** avec le composé **7** (Schéma 8). Ce dernier, en solution dans de l'acétonitrile distillé, est ajouté au goutte à goutte au composé **3** en solution dans l'acétonitrile distillé en léger excès et d'un large excès de carbonate de potassium en suspension. Après conversion complète et évaporation du solvant, une chromatographie sur gel de silice permet d'obtenir le composé désiré **10** sous la forme d'une poudre blanchâtre (70 %).

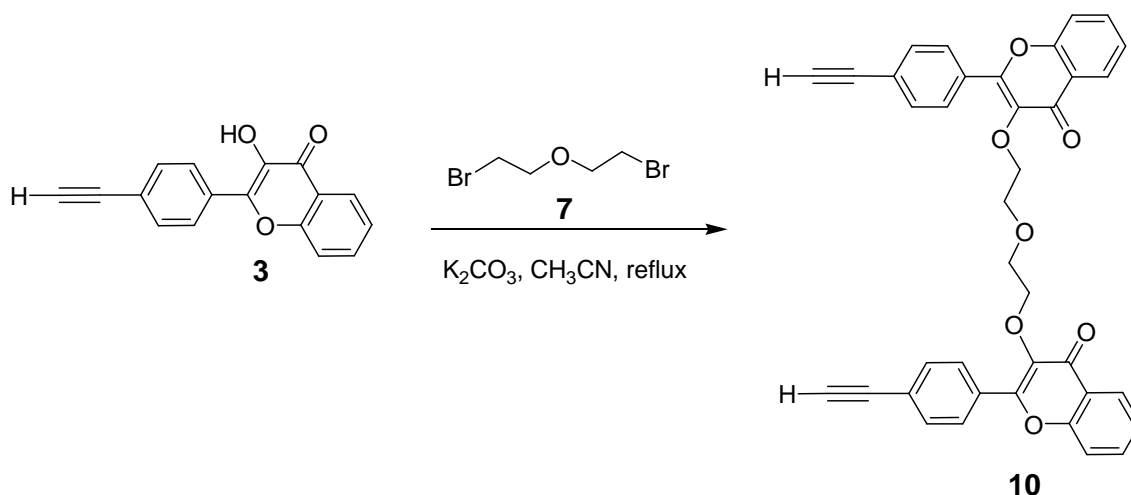


Schéma 8 : Synthèse du composé 10.

Le produit **10** est facilement identifiable en spectroscopie RMN ^1H , il présente un seul jeu de signaux du fait de la symétrie de la molécule. En particulier, le spectre présente un singulet à 3,13 ppm correspondant aux déplacements chimiques des protons des deux alcynes vrais.

2.2. Synthèse et caractérisation des complexes **9** et **11**.

2.2.1. Synthèse.

Pour le couplage entre les composés **8** et **10** et le complexe de platine $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]PtCl$, nous avons choisi un mélange MeONa/MeOH.

Le composé **8** a été mis en solution dans un mélange méthanolate de sodium/méthanol à 40°C, puis le complexe $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]PtCl$ a été ajouté (Schéma 9). Après 12h à 40°C, le mélange réactionnel est hydrolysé et la phase aqueuse extraite au dichlorométhane. Après évaporation des solvants, une chromatographie sur gel de silice permet d'obtenir le complexe **9** sous la forme d'une poudre orange.

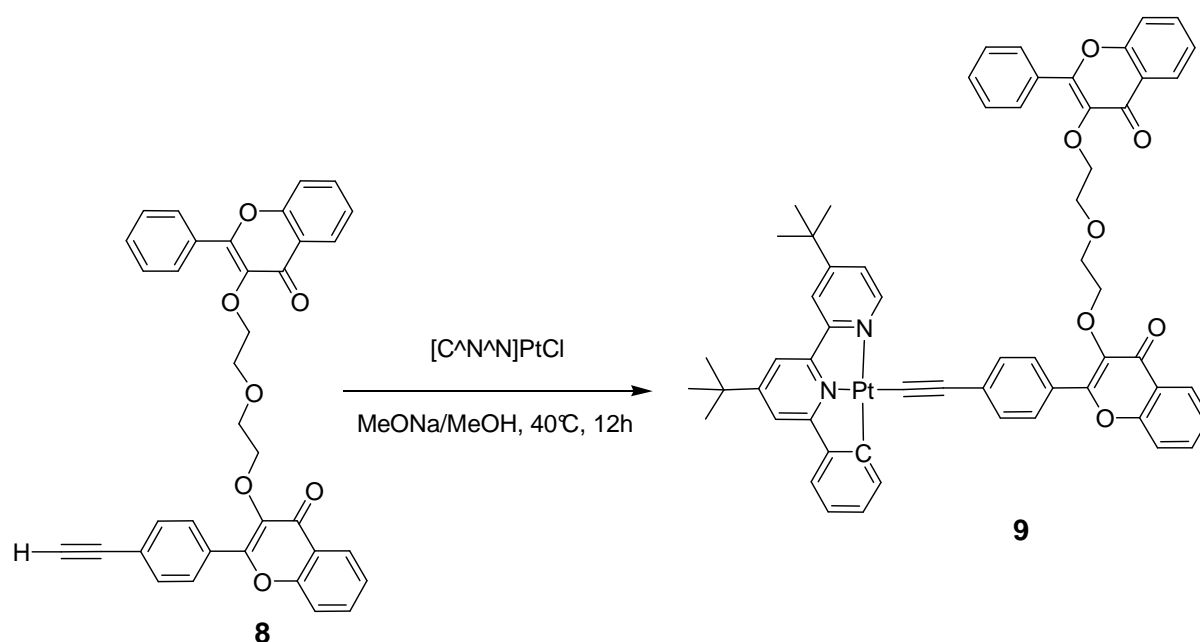
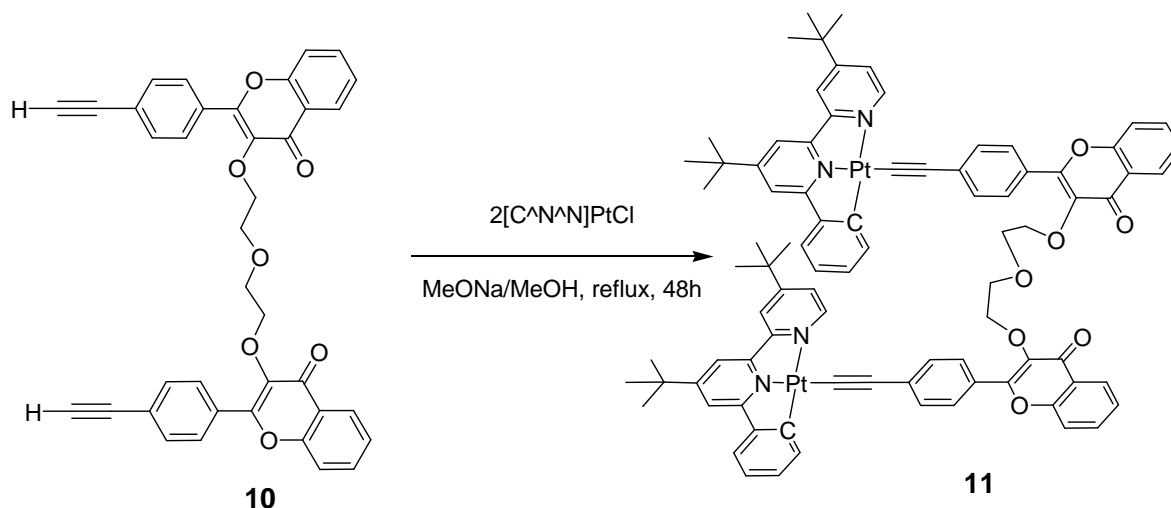


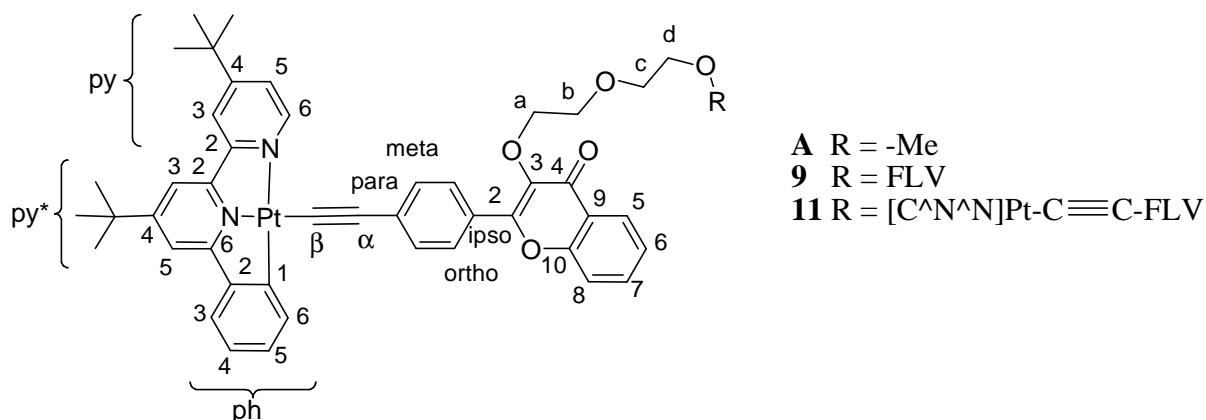
Schéma 9 : Synthèse du complexe **9**.

La faible solubilité du produit **10** dans le méthanol, nous a forcé à durcir les conditions opératoires par rapport à celles utilisées pour l'obtention du complexe **9**. Nous avons mis le milieu au reflux du méthanol durant 48h. Le produit **10** est mis en solution dans un mélange méthanolate de sodium/méthanol à 40°C, puis le complexe $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]PtCl$ est ajouté. Après deux jours au reflux du solvant, le milieu est hydrolysé et la phase aqueuse est extraite au dichlorométhane. Une chromatographie sur gel de silice permet d'obtenir le produit **11** sous la forme d'une poudre orange (54 %, réaction non optimisée).

Schéma 10 : Synthèse du complexe **11**.

2.2.2. Caractérisation de complexes **9** et **11**.

Les complexes **9** et **11** ont été caractérisés par analyse élémentaire, spectrométrie de masse haute résolution et par spectroscopie RMN 1H et ^{13}C . Il est attendu que le complexe **9** ait un spectre RMN proche du complexe **A**, étudié au cours du chapitre précédent, qui présente le même nombre d'atome d'oxygène dans le pont polyéther (Schéma 11).

Schéma 11 : Complexes **A**, **9** et **11**.

En comparant les spectres RMN ^1H des complexes **A** (cf. chapitre IV) et **9** (Figure 3), nous constatons que la principale différence est le nombre de signaux qui sont plus nombreux pour le complexe **9**. Ceci est attendu du fait de l'asymétrie du complexe **9** qui présente un flavonol lié au platine et un autre « libre ». Par conséquent, les deux parties flavonoïdes sont non équivalentes et les déplacements chimiques sont différents.

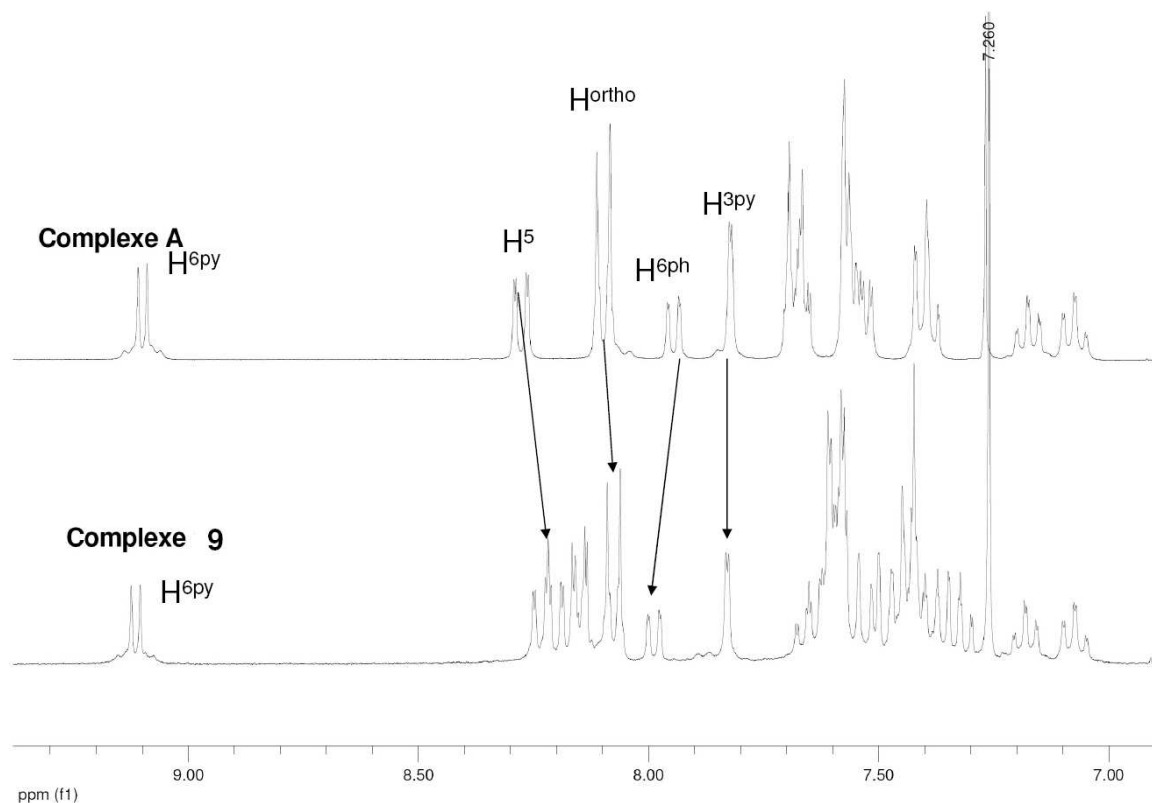


Figure 3 : Extraits des spectres RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) des complexes **9 et **A** mise en évidence du faible déplacement des signaux H^5 , H^{ortho} , H^{6ph} et H^{3py} entre les complexes **A** et **9**.**

Le spectre RMN ^1H (Schéma 11) du complexe **11** ne présente pas de dédoublement de signaux, il existe donc une symétrie dans le complexe. En comparant les spectres RMN ^1H des complexes **11** et **A**, il est visible que de nombreux signaux sont différents de plusieurs dixièmes de ppm par rapport à leurs analogues dans le complexe **A**. Ces différences significatives sont observées principalement pour les protons du ligands cyclométallé, par exemple : H^{6py} (+ 0,2 ppm), H^{3py} (- 0,3 ppm), $\text{H}^{\text{3py*}}$ (- 0,4 ppm) et $\text{H}^{\text{5py*}}$ (- 0,3 ppm). De telles différences, qui ne sont pas observées dans le cas du complexe **9**, sont assez inattendues. Elles ne touchent que les signaux des protons du ligand phénylbipyridine et ainsi que les hydrogènes aliphatiques du pont polyéther. Le blindage massif des protons du ligand phénylbipyridine du complexe **11** suggère la présence de noyaux aromatiques proches qui pourraient être ceux du deuxième ligand phénylbipyridine.

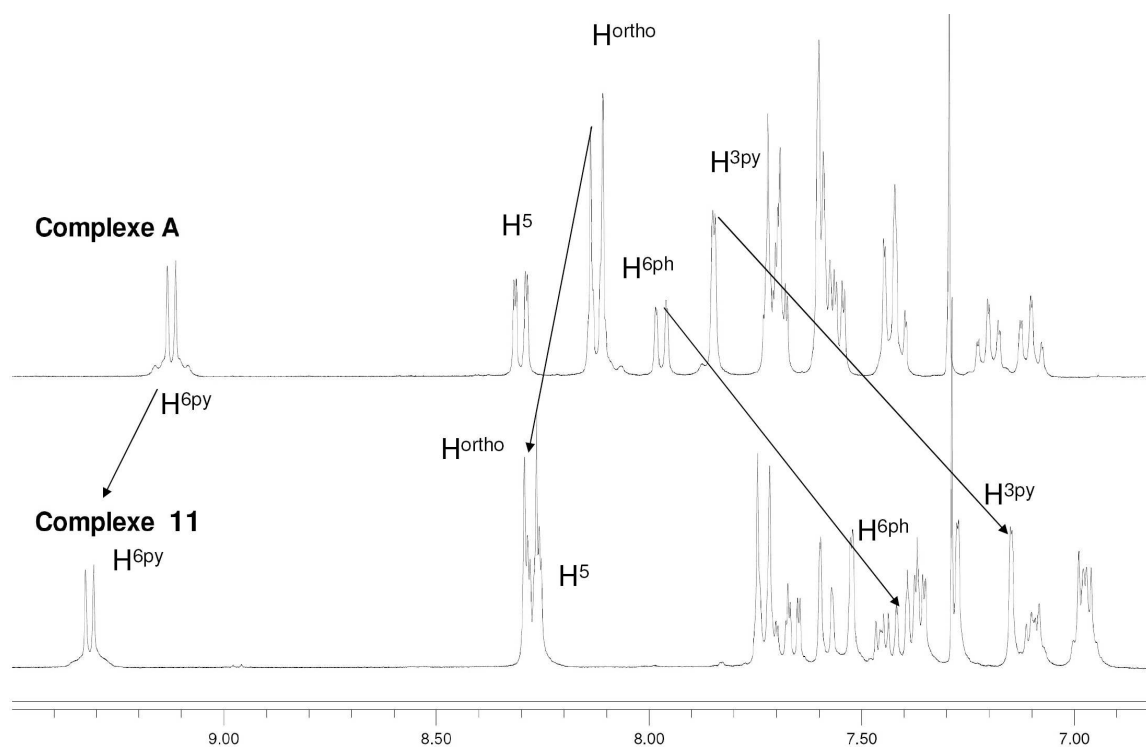


Figure 4 : Extraits des spectres RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) des complexes 11 et A ; mise en évidence du déplacement des signaux $\text{H}^{6\text{py}}$, H^{ortho} , $\text{H}^{6\text{ph}}$ et $\text{H}^{3\text{py}}$ entre les complexes A et 11.

3. Propriétés photophysiques des complexes **9** et **11**.

3.1. Spectres d'absorption.

Les spectres d'absorption des complexes **11** et **9** et du précurseur organique **8** ont été réalisés dans l'acétonitrile et à température ambiante (Figure 5 et Tableau 1). Le composé organique **8** montre deux bandes d'absorption intenses très proches dans l'UV, à 300 nm ($38\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et 345 nm ($31\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Ces différentes bandes d'absorption sont attribuées aux transitions intraligands (IL, $\pi \rightarrow \pi^*$).

Le spectre du complexe **9** a une allure similaire au spectre d'absorption du complexe **A**, avec un léger déplacement vers le rouge d'une dizaine de nanomètre. Le complexe **9** présente plusieurs bandes d'absorption intenses dans l'UV, à 285 nm ($42\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), à 330 nm ($38\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et à 375 nm ($39\,100\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). De plus, il y a une bande d'absorption moins intense dans le visible à 435 nm ($13\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Les bandes d'absorption dans l'UV sont attribuées aux transitions intraligands des ligands phénylbipyridine et flavone (IL, $\pi \rightarrow \pi^*$). La bande d'absorption de basse énergie est attribuée aux transferts de charge du métal vers le ligand phénylbipyridine (MLCT, $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]$) et interligand (L'LCT, $\pi(\text{C}\equiv\text{C}) \rightarrow \pi^*[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]$), par analogie avec les résultats du chapitre IV.

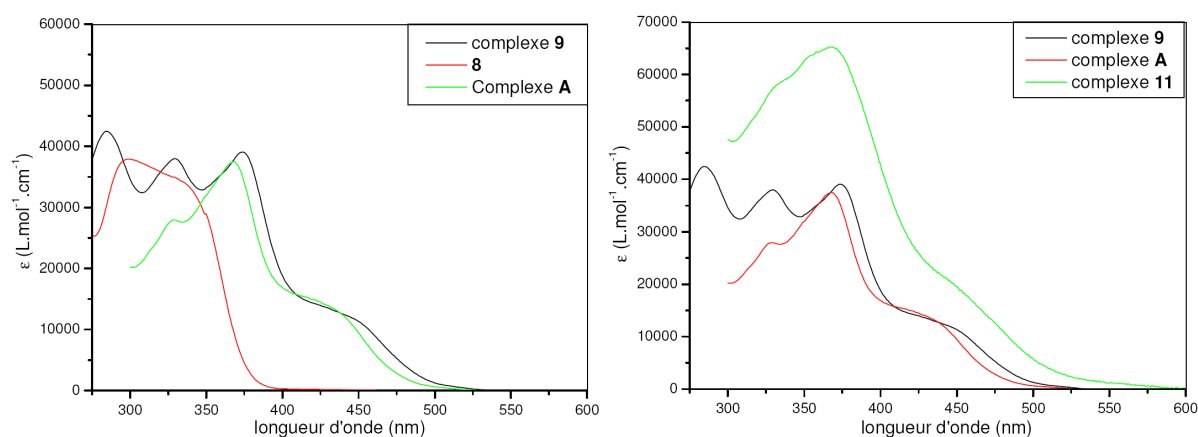


Figure 5 : Gauche : spectre d'absorption des complexes **9** et **A** et du composé **8** (CH_3CN , 298 K) ; Droite : spectres d'absorption des complexes **9**, **11** et **A** (CH_3CN , 298K).

composés	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
8	300 (38 000) ; 345 (31 000)
11	340 (59 400) ; 368 (65 200) ; 475 (12 600)
9	285 (42 000) ; 330 (38 000) ; 370 (39 100) ; 435 (13 000)
A	329 (23 200), 368 (35 900), 420 (14 500)

Tableau 1 : Caractéristiques d'absorption des composés **8**, **9**, **11** et **A**.

Le spectre d'absorption du complexe **11** a été réalisé dans l'acétonitrile et à température ambiante (Figure 5 et Tableau 1). Le spectre d'absorption, outre son coefficient d'absorption molaire deux fois plus élevé, en accord avec un complexe binucléaire, que les complexes **A** et **9**, est légèrement déplacé vers les basses énergies. Le spectre présente un épaulement à 340 nm ($59\,400\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), une bande d'absorption intense à 368 nm ($65\,200\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et bande d'absorption centrée à 475 nm ($12\,500\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Les bandes d'absorption dans l'UV sont attribuées aux transitions intraligands des ligands phénylbipyridine et flavone (IL, $\pi \rightarrow \pi^*$), et la bande d'absorption de basse énergie est attribuée aux transferts du métal vers le ligand phénylbipyridine (MLCT, $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]$) et interligand (L'LCT, $\pi(\text{C}\equiv\text{C}) \rightarrow \pi^*[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]$).

3.2. Spectres d'émission.

Le spectre d'émission des complexes **9** ($C = 10^{-6}$ M), **11** ($C = 5,5 \cdot 10^{-6}$ M) et **A** ($C = 5 \cdot 10^{-6}$ M) ont été réalisés dans l'acétonitrile et le dichlorométhane à température ambiante, en absence d'oxygène ainsi que dans un verre organique à 77 K (Figure 6 et Tableau 2).

A température ambiante, le complexe **9** montre une bande d'émission à 575 nm dans l'acétonitrile et à 590 nm dans le dichlorométhane dont les durées de vie sont très longues (19-26 μ s) et à basse température le complexe montre une bande d'émission structurée ($\nu = 1300$ cm^{-1}). De plus, cette luminescence diminue fortement en présence d'oxygène. Par analogie avec les résultats obtenus avec l'étude du complexe **A**, la bande d'émission du complexe **9** est attribuée à l'état triplet des transitions intraligands des flavonoïdes (${}^3\text{IL}$, $\pi \rightarrow \pi^*$).

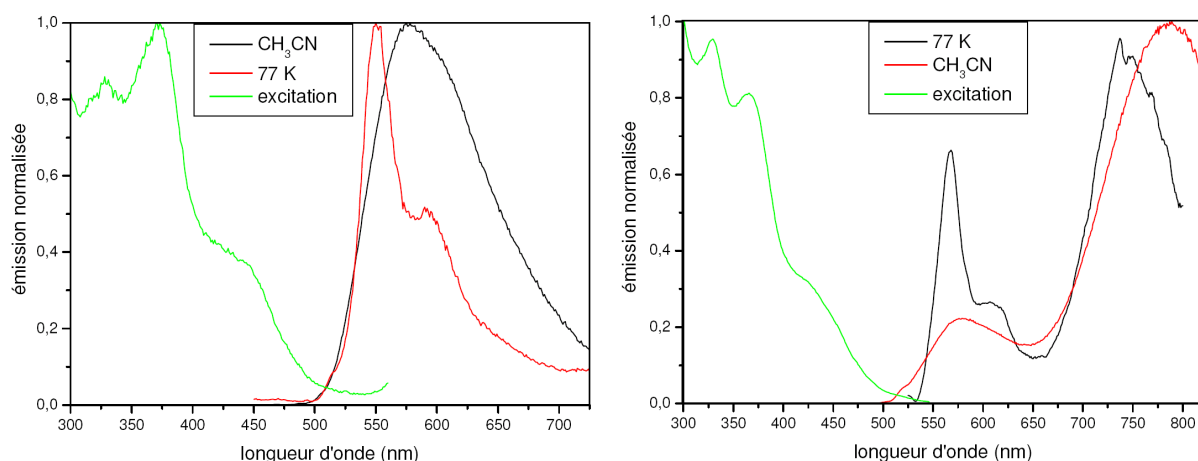


Figure 6 : Spectres d'émission et d'excitation des complexes **9** (gauche) et **11** (droite), 298 K (λ_{exc} (**9**) = 435 nm et (λ_{exc} (**11**) = 475 nm) : CH₃CN ; 77 K : MeOH/EtOH (1/4).

Complexe	Solvant	λ_{em} (nm)	τ (μ s)	ϕ
9	CH ₃ CN	575	19	0,015
	CH ₂ Cl ₂	590	26	0,151
	MeOH/EtOH*	550 ^c ; 590	70	
11	CH ₃ CN	580 ; 780	15 ; 10	n.d.**
	CH ₂ Cl ₂	577 ; 770	20 ; 15	n.d.**
	MeOH/EtOH *	561 ^c ; 606	66	
A	CH ₃ CN	570	20	0,032
	CH ₂ Cl ₂	577	19	0,13
	EPA*	561 ^c ; 606	66	

Tableau 2 : Caractéristiques d'émission des complexe **9**, **11** et **A** en prenant Ru(bpy)₃Cl₂ pour référence. * 77 K ; **non déterminé. ^c λ_{max} .

Le spectre d'émission du complexe **11** ($C = 5,5 \cdot 10^{-6}$ M) montre une première bande d'émission à 580 nm et une seconde bande d'émission dans le proche infrarouge à 780 nm. A 77 K, le spectre présente une bande d'émission structurée dans le visible (561 nm et 606 nm) et une bande d'émission dans le proche infrarouge à 735 nm (Figure 6 et Tableau 2).

La bande d'émission centrée à 580 nm est attribuée, par analogie aux complexes **9** et **A**, à l'état triplet intraligand du flavonol. L'émission dans le proche infrarouge peut être de plusieurs origines. Elle peut être due à la formation d'un excimère, d'agrégat (interactions intermoléculaire à l'état fondamental) ou d'interactions intramoléculaires (dimère).

3.3. Origine de l'émission dans le proche infrarouge du complexe 11.

3.3.1. Excimère et agrégat.

Les excimères (excited dimer) sont des dimères à l'état excité. Ils sont formés par collision d'une molécule excitée M^* et d'une molécule de même type à l'état fondamental M . La bande d'émission de l'excimère E a une longueur d'onde d'émission plus grande que celle correspondant au complexe. La formation d'excimère dépend de la concentration mais n'est pas liée à la tendance du composé à former des agrégats ou non.

Pour illustrer notre propos, prenons le cas du complexe $\text{Pt(Phen)(C}\equiv\text{C-Ph)}_2$.¹³ Ce complexe a une bande d'émission centrée à 565 nm attribuée à l'état $^3\text{MLCT}$ (Schéma 12). En spectrométrie d'absorption, la loi de Beer-Lambert est respectée (entre 10^{-5} M et 10^{-3} M), montrant ainsi que ce complexe n'a pas tendance à former des agrégats. Par contre, l'augmentation de la concentration (de 10^{-5} M à $5 \cdot 10^{-4}$ M) fait apparaître un épaulement de basse énergie sur le spectre d'émission, alors qu'aucun changement n'est observé sur le spectre d'absorption. La différence entre les spectres d'émissions obtenus à 10^{-5} M et $5 \cdot 10^{-4}$ M met en évidence une bande d'émission centrée à 750 nm (en pointillé sur le schéma) qui est attribuée à l'émission de l'excimère.

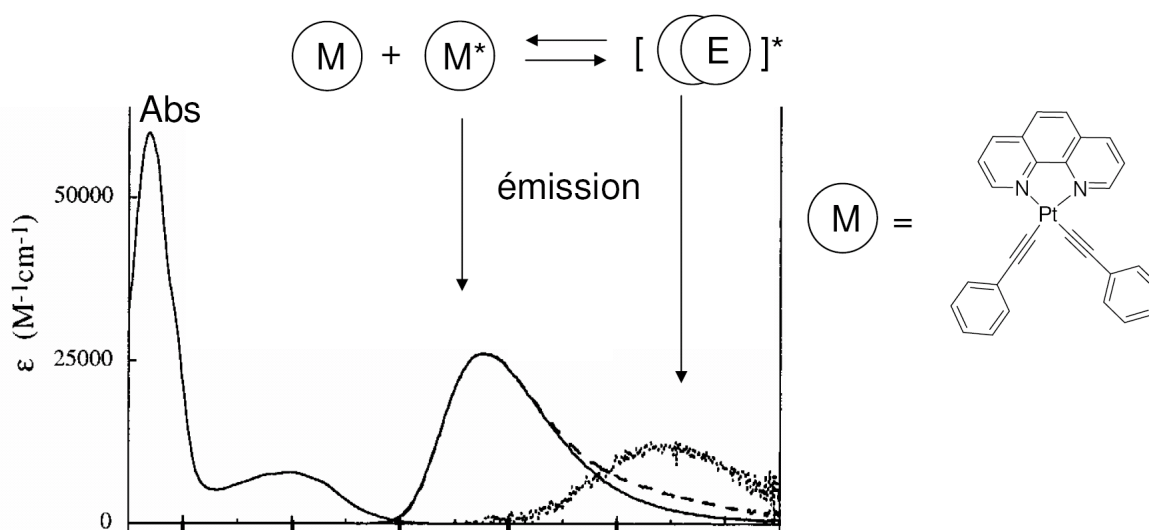


Schéma 12 : Spectres d'absorption (gauche) et d'émission (droite) du complexe $\text{Pt(Phen)(C}\equiv\text{C-Ph)}_2$:
— 10^{-5} M, -- $4 \cdot 10^{-5}$ M et ... différence d'émission $\times 5$.

La formation d'agrégat affecte à la fois le spectre d'absorption et le spectre d'émission, ce qui se traduit par l'apparition d'une bande d'absorption entre 400 nm et 700 nm ($^1\text{MMLCT}$, $d\sigma^* \rightarrow d\pi^*$) et une bande d'émission entre 600 nm et 1000 nm ($^3\text{MMLCT}$). La formation d'agrégat peut dépendre plusieurs facteurs comme la concentration (non respect de la loi de Beer-Lambert) ou la polarité du solvant (cf. chap. I).

3.3.2. Complexe 11.

La loi de Beer-Lambert est respectée de 10^{-6} M à 10^{-4} M (Figure 7 droite), nous en déduisons que le complexe **11** n'a pas tendance à former des agrégats. Le spectre d'absorption du complexe **11** montre un léger déplacement vers le rouge par rapport aux complexes **A** et **9** (Figure 7 gauche). Ceci suggère la présence d'interactions à l'état fondamental.^{1,2,14} En effet, ces interactions conduisent à de nouvelles transitions de plus basses énergies ($d(\sigma) \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$) par rapport au complexe isolé.

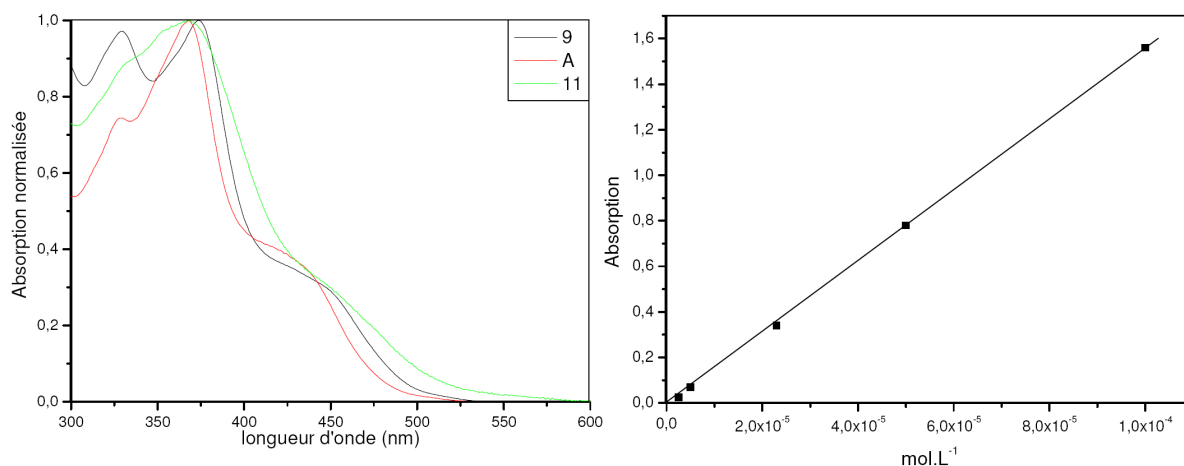


Figure 7 : Gauche : spectres d'absorption normalisés des complexes A, 9 et 11 (CH₃CN, 298 K) ; droite : absorption ($\lambda = 368$ nm) du complexe 11 en fonction de la concentration (de 10^{-6} M à 10^{-4} M).

En spectrométrie d'absorption, nous avons observé un déplacement de la bande d'absorption de basse énergie du complexe **11** vers le rouge par rapport au complexes **9** (+ 40 nm) et **A** (+ 55 nm). Il pourrait être dû à la présence d'interactions Pt--Pt et π -- π qui peuvent être intramoléculaires ou intermoléculaires.^{4,11,12} En effet, de telles interactions se traduisent par l'apparition d'une bande d'absorption de basse énergie (entre 400 nm et 700 nm) en série terpyridine.^{1,2,4}

La comparaison des spectres d'excitation et d'absorption peut nous donner une information sur l'origine de l'émission. Pour les complexes **A** et **9** (Figure 8), les spectres d'absorption et d'excitation se superposent remarquablement. Ceci traduit que l'état excité responsable de l'émission est le même quelque soit la longueur d'onde d'irradiation du complexe.

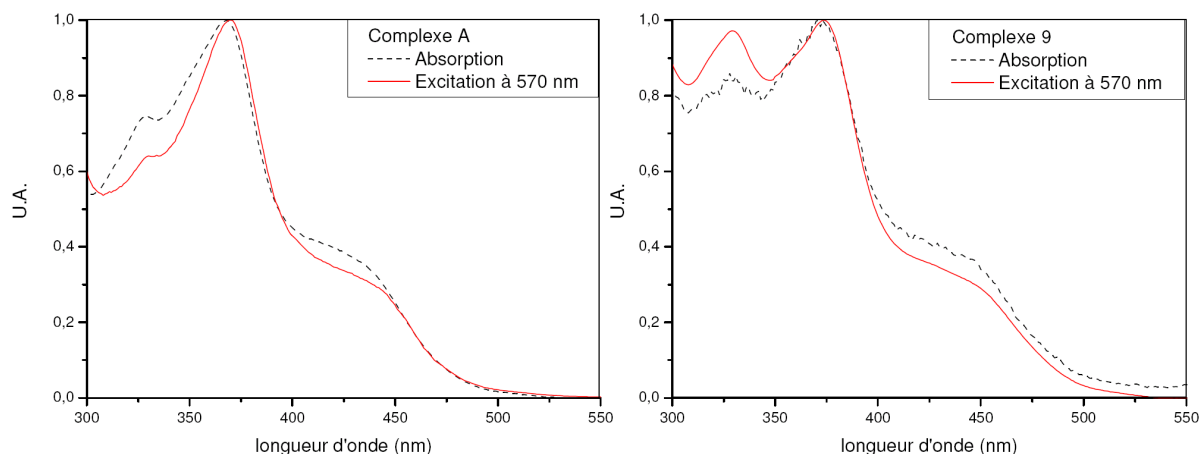


Figure 8 : Spectres d'excitation et d'absorption des complexes A (gauche) et 9 (droite), dans CH_3CN à 298 K.

Il est intéressant de comparer les spectres d'excitation à 580 nm et 780 nm pour le complexe **11** (Figure 9). Le spectre d'excitation réalisé à 780 nm se superpose au spectre d'absorption, avec un léger décalage vers le rouge à 368 nm (+ 5 nm) et la bande de plus basse énergie est de la même manière légèrement décalée vers le rouge. En revanche, le spectre d'excitation à 580 nm est très nettement décalé vers le bleu (- 10 nm). L'état excité responsable de l'émission à 580 nm, n'est pas le même que celui responsable de l'émission à 780 nm. Le spectre d'absorption se superposant au spectre d'excitation à 780 nm, il est possible que l'émission à 780 nm ait pour origine des interactions intramoléculaires. Nous pouvons émettre l'hypothèse qu'il existe deux espèces en solution, une ayant des interactions intramoléculaires (dimère) et l'autre n'en n'ayant pas.

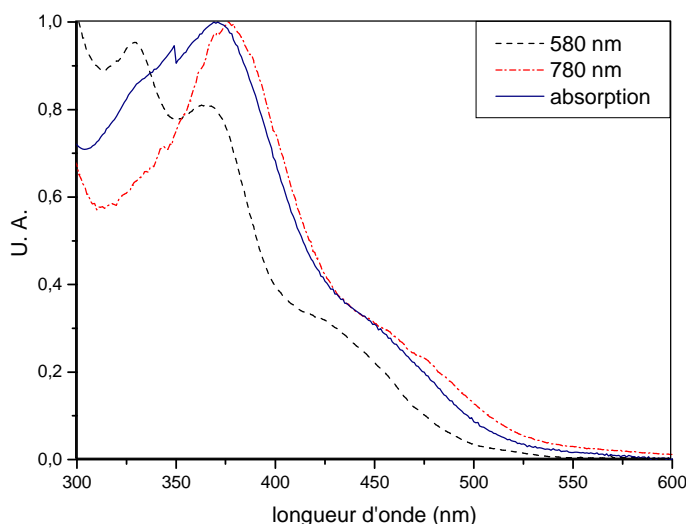


Figure 9 : Spectres d'absorption et d'excitation (580 nm et 780 nm) du complexe 11.

La spectroscopie RMN ^1H peut nous donner des indications sur l'existence possible d'interactions. En effet, il a été observé un blindage de l'ordre de - 0,4 ppm des signaux des protons correspondants au ligand polypyridine lors d'interactions Pt--Pt.¹ En comparant les spectres RMN ^1H des complexes **9**, **A** et **11**, nous pouvons mettre en évidence que de nombreux signaux sont différents de plusieurs dixièmes de ppm (Tableau 3). Ainsi nous pouvons citer plusieurs exemples : $\text{H}^{6\text{py}}$ (+ 0,2 ppm), $\text{H}^{3\text{py}}$ (- 0,3 ppm), H^{3py^*} (- 0,4 ppm), H^{5py^*} (- 0,3 ppm), $\text{H}^{3\text{ph}}$ (- 0,5 ppm) et $\text{H}^{6\text{ph}}$ (- 0,3 ppm). De tels blindages sont caractéristiques de la proximité de noyaux aromatiques dont les cônes de blindage perturbent les déplacements chimiques des protons qui y sont soumis. Il est intéressant de noter que seul les protons du ligand phénylbipyridine sont touchés. En prenant en compte que les concentrations étaient similaires (~10 mg/mL) dans les deux expériences RMN des complexes **9** et **11**, nous pouvons exclure la formation d'agrégat intermoléculaire. Il est possible que les blindages observés soient dus à la présence d'interactions Pt--Pt intramoléculaires.

Une étude spectroscopique ^1H en fonction de la température (de 25°C à 70°C) a été réalisée dans l'acétonitrile (cf. partie exp.). En effet, nous pensions que l'élévation de la température serait apte à empêcher la formation d'interactions intramoléculaires comme il a été montré dans la littérature.¹ La faible solubilité du complexe **11** dans l'acétonitrile et la faiblesse des changements des déplacements chimiques n'ont pas rendu l'expérience concluante.

hydrogènes	complexe A (ppm)	complexe 9 (ppm)	Δ (9-A) ppm	complexe 11 (ppm)	Δ (11-A) ppm
H ^{6py}	9,11	9,14	0,03	9,32	0,2
H ^{5py}	7,56	7,62	-0,06	7,41	-0,1
H ^{3py}	7,84	7,85	0,01	7,52	-0,3
H ^{3py*}	7,56	7,62	-0,06	7,15	-0,4
H ^{5py*}	7,56	7,62	0,06	7,27	-0,3
H ^{3ph}	7,41	7,45	-0,04	6,91	-0,5
H ^{4ph}	7,09	7,1	0,01	7,10	0,0
H ^{5ph}	7,19	7,2	-0,01	6,91	-0,3
H ^{6ph}	7,96	8,01	0,05	7,41	-0,6
H ^{ortho}	8,12	8,1	0,02	8,28	0,2
H ^{meta}	7,70	7,62	-0,08	7,73	0,0
H ⁵	8,30	8,28	0,02	8,27	0,0
H ⁶	7,41	7,39	-0,02	7,41	0,0
H ⁷	7,70	7,68	0,02	7,67	0,0
H ⁸	7,56	7,56	0,00	7,59	0,0
CH ₂ ^a	4,34	n.d	n.d	4,40	0,1
CH ₂ ^b	3,79	n.d	n.d	3,94	0,2
CH ₂ ^c	3,58	n.d	n.d	3,94	0,4
CH ₂ ^d	3,38	n.d	n.d	4,40	1,0
t-Bu ^{py}	1,46	1,46	0,00	1,44	0,0
t-Bu ^{py*}	1,48	1,49	0,01	1,44	0,0

Tableau 3 : Déplacements chimiques des protons (300 MHz, CDCl₃) des complexes **A, **9** et **11** et écart des signaux entre les complexes **A-9** et **A-11** (n.d = non déterminé du fait de l'incertitude de l'attribution des signaux aliphatiques du complexe **9**).**

Avec les différentes observations en spectrométrie d'absorption et d'émission, ainsi que les données de spectroscopie RMN ¹H, nous pouvons supposer qu'il existe des interactions intramoléculaires dans le complexe **11**. Ainsi, l'émission dans le proche infrarouge peut être attribuée à l'état triplet du transfert de charge métal-métal-ligand (³MMLCT, ³[dσ → π*]) et la bande d'émission centrée sur 570 nm peut être attribuée à l'état triplet intraligands (³IL) de complexes n'ayant pas d'interactions intramoléculaires (*t*-Bu).

Nous pouvons émettre comme hypothèse qu'il existe en solution, à température ambiante, deux conformations en équilibres pouvant donner lieu à des interactions (Schéma 13). Le passage d'une conformation à l'autre pouvant être permise par rotation autour de la liaison phényle-pyrone par exemple. En accord avec la RMN ^1H où aucun dédoublement de signaux n'a été observé, nous pouvons supposer que l'espèce dimérique est majoritaire en solution étant donné que la seconde conformation présente de forte gêne stérique (*t*-Bu).

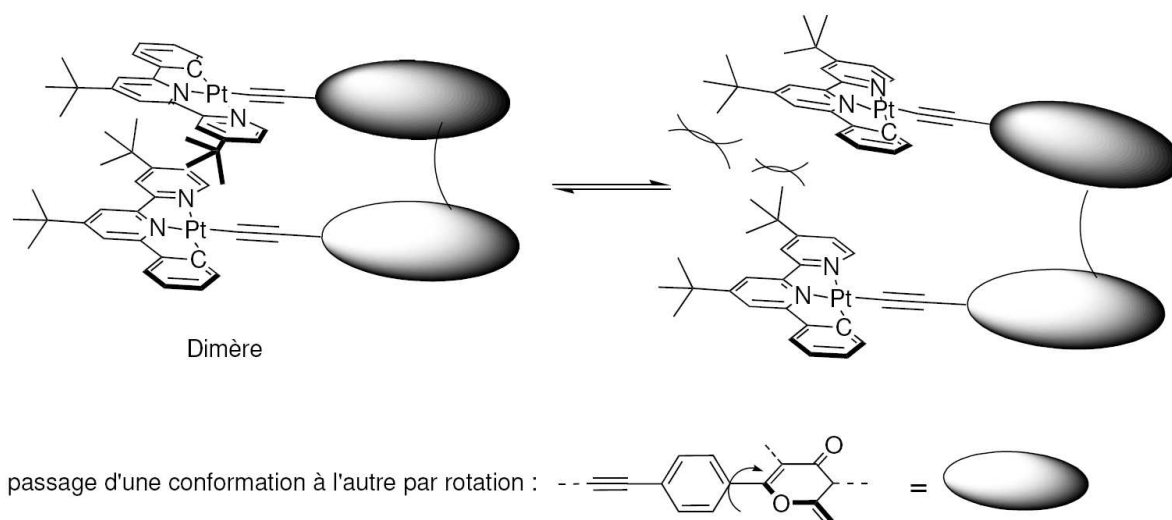


Schéma 13 : Deux conformations du dimère et en équilibre.

La présence des interactions intramoléculaires est relativement surprenante car les groupements *t*-butyles sont connus pour empêcher, par la gêne stérique, la formation des agrégats. Yam *et al.* ont constaté que dans le cas d'un complexe d'acétylure platine binucléaire à ligand tri(*t*-butyl)-terpyridine qu'il y a des interactions à l'état fondamental malgré la présence des *t*-butyles (Schéma 14).³ Toutefois, il faut noter que les interactions ont été observées à l'état solide par diffraction des rayons X et qu'elles ne subsistent pas en solution.

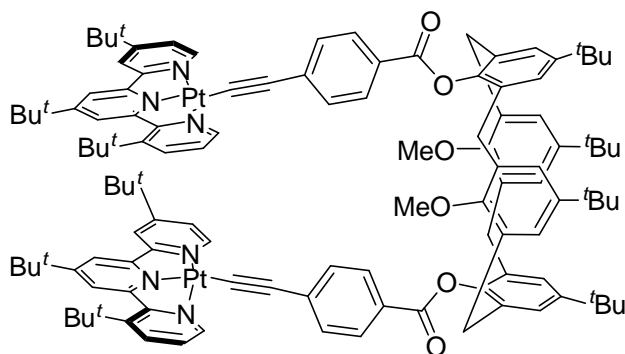


Schéma 14 : Complexe de platine binucléaire à ligand tri(*t*-butyl)terpyridine et ligand bis(*p*-éthynylphénylacétyl)calix-4-ène.

4. Etude de l'influence de la complexation de cations avec les complexes 9 et 11.

4.1. Etude des propriétés complexantes du complexe de platine mononucléaire 9.

4.1.1. A l'état fondamental.

Le complexe **9** a été mis successivement en présence des différents cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} et Ni^{2+}) ($5 \cdot 10^{-6}$ M, 298 K, CH_3CN) sous forme de sels de perchlorate afin de mettre en évidence la coordination ou non des cations. Les spectres d'absorption obtenus (Figure 10) ne montrent pas de changements pour le magnésium (II), le zinc (II) et le nickel (II). En revanche, le plomb (II), le calcium (II) et le baryum (II) provoquent de profonds changements sur le spectre d'absorption du complexe **9**.

Le plomb (II) provoque une légère baisse des bandes d'absorption centrées sur 330 nm et 375 nm avec un déplacement vers le bleu de la seconde (10 nm), accompagné par une très forte augmentation de la bande d'absorption de basse énergie centrée sur 435 nm. Le baryum (II) et le calcium (II) provoquent une baisse sensible de la bande d'absorption centrée sur 330 nm, une forte baisse et un fort déplacement vers le rouge de la bande d'absorption centrée à 375 nm (+ 10 nm) et une augmentation de la bande d'absorption de basse énergie centrée sur 435 nm.

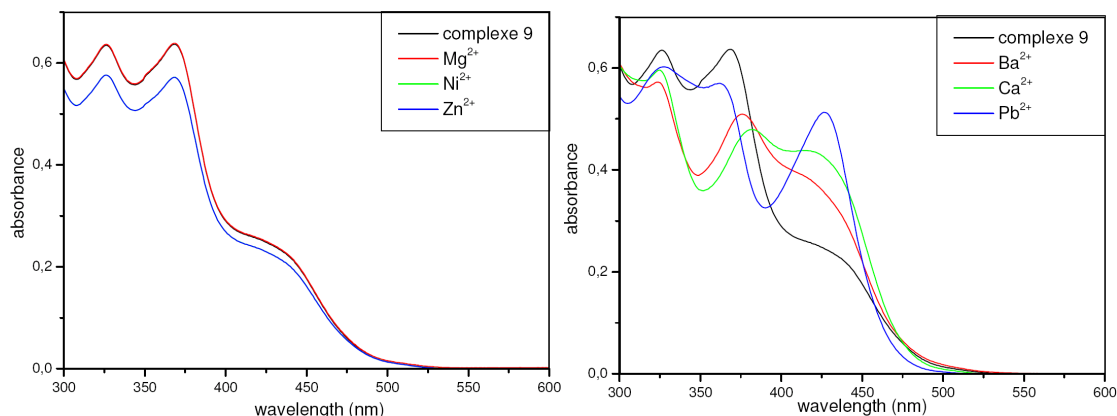


Figure 10 : Spectres d'absorption du complexe **9** en présence de 50 équivalents de Mg^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} (gauche) et Ba^{2+} , Ca^{2+} et Pb^{2+} (droite) (CH_3CN , 298 K).

4.1.2. A l'état excité.

L'étude en spectrométrie d'émission a consisté à mettre en présence du complexe **9** les cations pour lesquels le complexe avait montré avoir une affinité en spectrométrie d'absorption (Ba^{2+} , Ca^{2+} et Pb^{2+}). Les trois différents cations provoquent une exaltation de la phosphorescence (Figure 11 et Tableau 4).

Le calcium (II) et le baryum (II) ont pour conséquence de provoquer une augmentation de la luminescence respectivement d'un facteur 3 et de 1,7. La longueur d'onde d'émission (575 nm) et les durées de vie (19 μs) sont inchangées par rapport au complexe seul.

L'influence du plomb (II) sur le complexe **9** se démarque par rapport aux deux autres cations. En effet, celui-ci provoque une augmentation de la phosphorescence mais celle-ci est structurée (575 nm ; 620 nm) et la durée de vie est plus longue (24 μs).

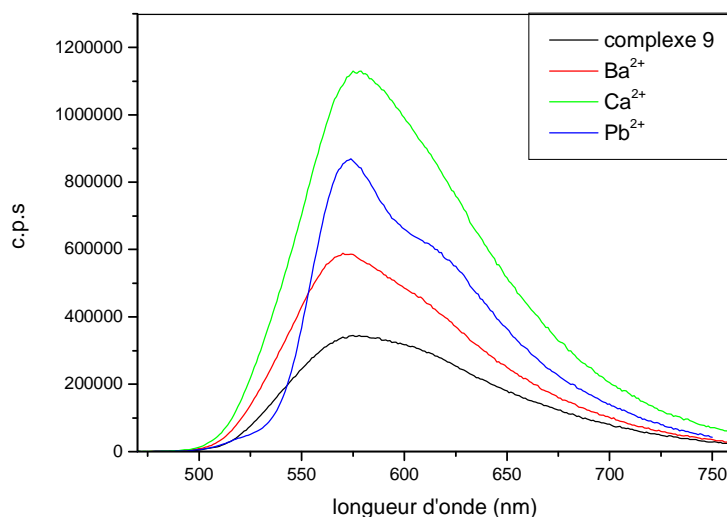


Figure 11 : Spectres d'émission du complexe 9 ($2,4 \cdot 10^{-6}$ M, CH_3CN , 298 K) en présence de 50 équivalents de $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ et $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\tau/\mu\text{s}$)	ϕ
Complexe 9	575 (19)	0,015
Ca^{2+}	575 (18)	0,045
Ba^{2+}	575 (18)	0,017
Pb^{2+}	575 ^c ; 620 (24)	0,037

Tableau 4 : Caractéristiques d'émission du complexe 9 en présence de cations dans l'acétonitrile dégazé (298 K), en prenant $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ pour référence. ^c λ_{max} .

L'exaltation de la luminescence avait été constatée dans le cas du complexe **A** en présence de baryum (II) et de calcium (II). Ceci pourrait être expliqué par la rigidification du système lors de la complexation d'un cation dans le cas des complexes **A** et **9**. En revanche, l'émission observée dans le cas du plomb (II) avec le complexe **9** est tout à fait inattendue. En effet, l'ajout du plomb sur le complexe **A** provoquait une perte d'émission.

Il faut rappeler que le plomb (II) a pour conséquence d'exalter la luminescence des flavonoïdes (cf. Chap. IV) attribuée à une rigidification du composé organique favorisant les désactivations radiatives. De plus, la série de complexes à ligands flavonoïdes à une phosphorescence basée sur l'état excité triplet intraligand du flavonol. L'augmentation de la durée de vie de la luminescence du complexe **9** en présence de plomb (II) suggère une phosphorescence avec un caractère intraligand plus fort.

4.2. Etude des propriétés complexantes du complexe de platine binucléaire **11**.

4.2.1. A l'état fondamental.

Le complexe **11** a été mis successivement en présence de différents cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} et Ni^{2+}) ($2,4 \cdot 10^{-6}$ M, 298 K, CH_3CN) sous forme de sels de perchlorate afin de mettre en évidence la coordination des cations. Le nickel (II), le magnésium (II) et le zinc (II) ne provoquent pas de fortes perturbation du spectre d'absorption du complexe **11**, contrairement aux calcium (II), baryum (II) et au plomb (II) (Figure 12).

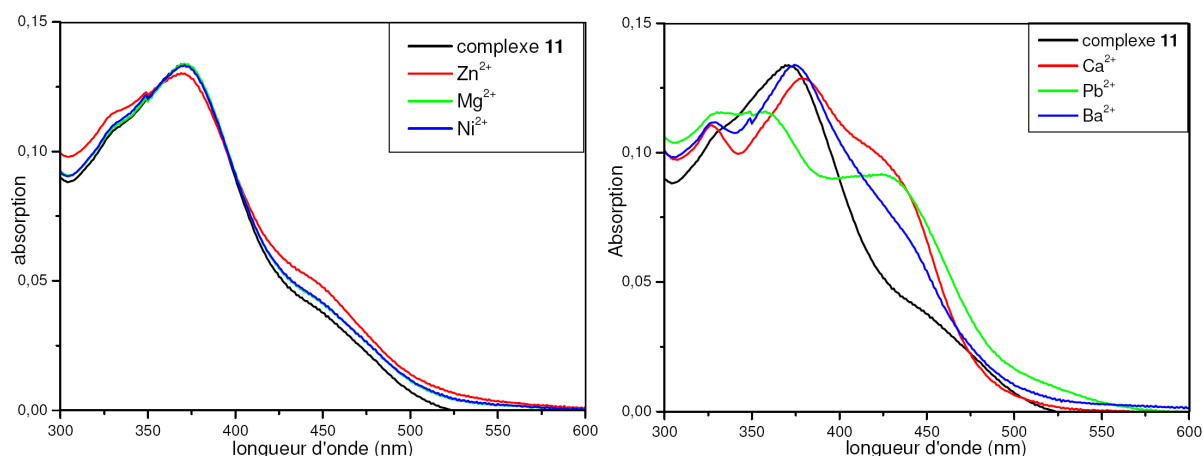


Figure 12 : Spectres d'absorption du complexe 11 en présence de 50 équivalents de cations ($\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ et $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$) ($2,4 \cdot 10^{-6}$ M, CH_3CN , 298 K).

Le plomb (II) provoque de très fortes perturbations du spectre d'absorption avec une diminution et un déplacement vers le bleu de la bande centrée originalement à 368 nm (20 nm) l'augmentation de la bande de basse énergie centrée sur 440 nm.

Le calcium (II) provoque un léger déplacement vers le rouge de la bande d'absorption centrée originalement sur 368 nm (10 nm) et l'augmentation de la bande d'absorption de basse énergie centrée sur 440 nm.

L'addition de baryum (II) provoque un faible déplacement vers le rouge de la bande d'absorption centrée sur 368 nm (5 nm) et une augmentation moins marquée que les cas précédents de la bande d'absorption de basse énergie centrée à 440 nm.

4.2.2. A l'état excité.

Nous avons effectué des ajouts progressifs de plomb (II), de calcium (II) et de baryum (II) au complexe **11** (Figure 13).

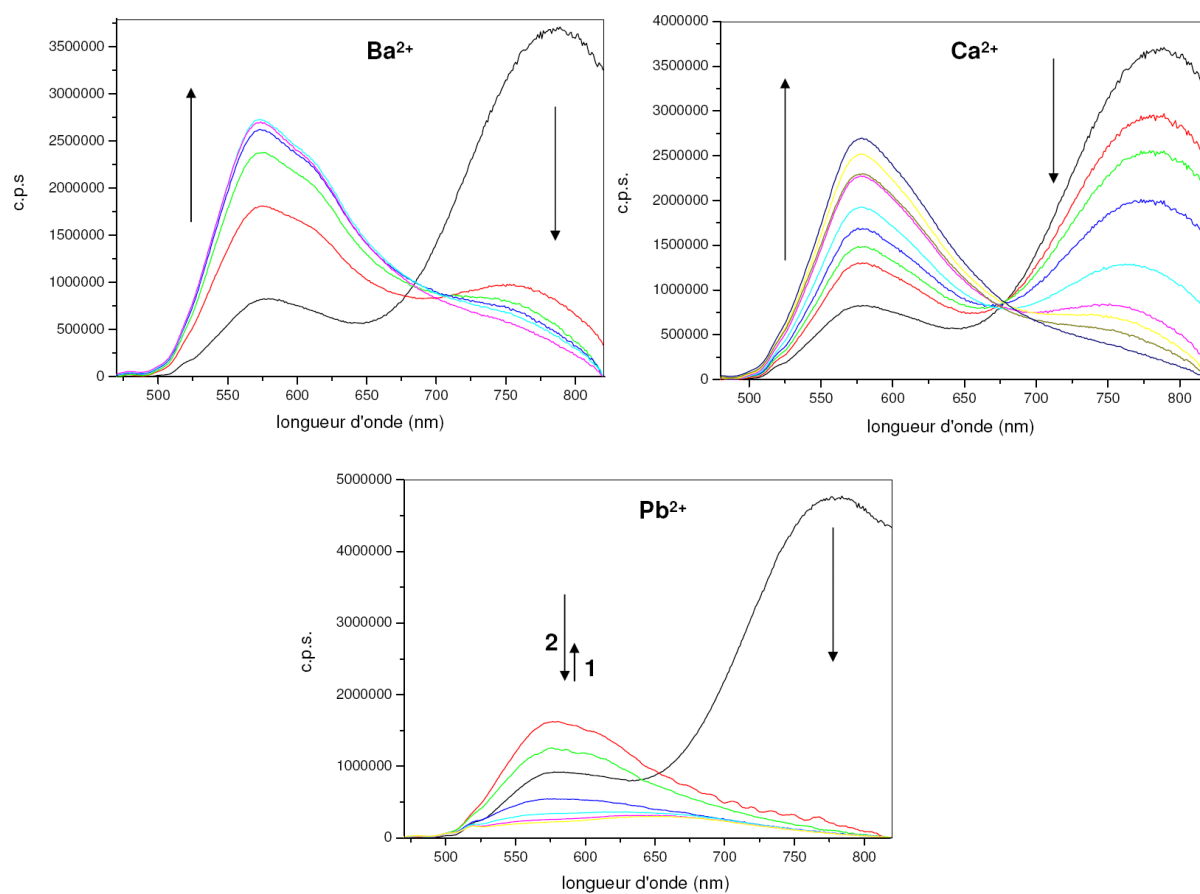


Figure 13 : Spectres d'émission du complexe **11** (2,4.10⁻⁶ M, CH₃CN, 298 K) avec ajout de Ba(ClO₄)₂, Ca(ClO₄)₂, Pb(ClO₄)₂ de 0 à 20 équivalents.

Chacun des trois cations provoque de fortes perturbations du spectre d'émission du complexe **11**, avec une extinction de l'émission centrée à 750 nm.

L'addition de baryum (II) a un effet très fort en émission puisqu'elle provoque une très forte chute de l'émission centrée sur 770 nm. L'augmentation concomitante de la bande d'émission de plus haute énergie fait apparaître une bande d'émission légèrement structurée (577 nm, 615 nm). La structuration de l'émission n'avait pas été observée dans le cas des complexes **A** et **9**, avec qui le baryum (II) provoquait uniquement l'augmentation de la bande d'émission initiale.

L'ajout de calcium (II) permet de mettre en évidence la diminution progressive de la bande d'absorption dans le proche infrarouge (770 nm), avec l'augmentation tout aussi progressive de la bande d'émission centrée sur 577 nm. Le comportement de cette dernière bande d'émission est semblable à ce qui avait été observé dans le cas des complexe **A** et **9**.

L'addition du plomb (II) provoque des changements différents des deux premiers. En effet, la diminution de la bande d'émission centrée sur 770 nm est immédiate. Par contre, l'évolution de la bande d'émission de plus haute énergie montre un comportement en deux étapes. Les premiers ajouts provoquent une légère augmentation de celle-ci. Après, cette bande d'émission décroît jusqu'à une extinction totale et révèle une émission faible centrée sur 660 nm. L'évolution du spectre d'émission avec l'ajout de plomb (II) est différent de ce qui est observé dans le cas du complexe **9** (augmentation et structuration de l'émission) et du complexe **A** (extinction de l'émission).

Ensuite, le plomb (II) provoque la chute de cette émission comme il avait été constaté avec le complexe **A**, mais en contradiction de ce qui avait été observé dans le cas du complexe **9**. Toutefois, l'extinction n'est que partielle puisqu'il reste une bande d'émission centrée sur 650 nm. Par analogie, à ce qui avait été observée dans le chapitre IV, cette émission peut être attribuée à l'état triplet du transfert de charge du métal vers le ligand phénylbipyridine ($^3\text{MLCT}$, $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^* [\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]$).

La diminution de la bande d'émission de basse énergie ($^3\text{MMLCT}$) est commune aux trois cations. Elle peut être due au fait que la coordination du cation casse les interactions intramoléculaires (Schéma 15). Le concept présenté en introduction est validé, les interactions Pt--Pt permettent de générer un chromophore supramoléculaire qui est « cassé » par la coordination d'un cation.

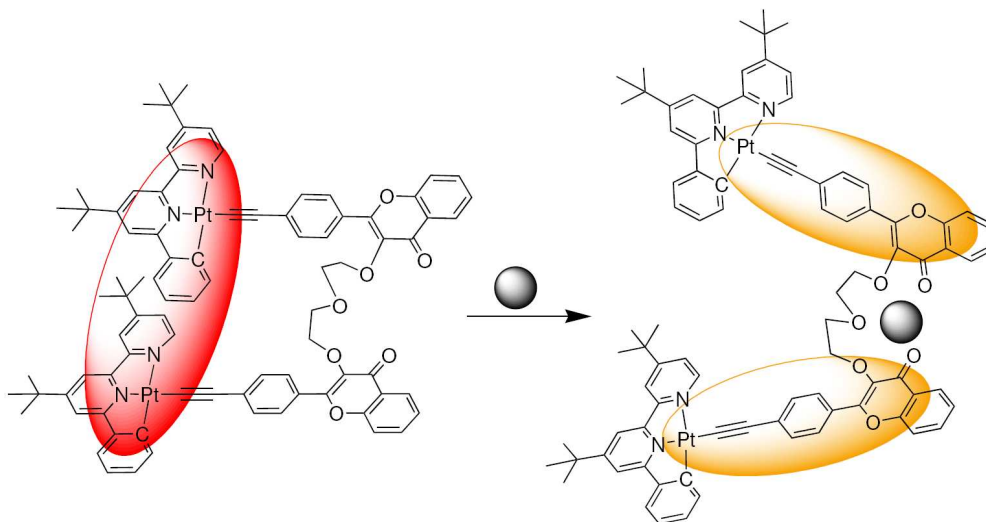


Schéma 15 : Illustration de la coordination d'un cation par le complexe 11.

5. Conclusion.

Nous avons synthétisé deux nouveaux complexes de platine (II) cyclométallé à ligand éthynylflavonoïde phosphorescents et aptes à la coordination de cations.

Le complexe **9** présente des propriétés luminescentes intéressantes avec une exaltation de son spectre d'émission provoquée par la coordination de cations. La phosphorescence du complexe est attribuée à l'état triplet des transitions intraligands du flavonol (^3IL).

Le complexe **11** montre des caractéristiques en émission et des déplacements en spectroscopie RMN ^1H en faveur d'interactions intramoléculaires (Pt--Pt et π -- π). La bande d'émission dans le proche infrarouge peut être attribuée à l'état triplet du transfert de charge métal-métal-ligand ($^3\text{MMLCT}$). Le complexe **11** constituerait, ainsi, le premier exemple de complexe de platine binucléaire à ligand di(*t*-butyl)phénylbipyridine à ligand ponté bis(ethynylAr) à avoir des interactions métal-métal à l'état fondamental en solution et à température ambiante et ce malgré la présence des groupements *t*-butyle.

La complexation de cations par le complexe **11** provoque la rupture des interactions, montrant qu'il est possible de contrôler les interactions métal-métal, non seulement par la température, mais aussi par la coordination. Pour compléter l'étude, il serait intéressant d'effectuer un dosage en luminescence par ratiométrie.

Afin de confirmer nos suppositions sur les interactions Pt--Pt (**11**), il serait intéressant d'étudier le complexe **12** ne comportant pas de groupements *t*-butyles (Figure 14). Nous aurons plus d'information sur les propriétés chélatantes des complexes binucléaires, car le comportement en luminescence des complexes **9** et **11** en présence de plomb (II) nous paraît difficile à rationaliser (**9** + Pb^{2+} : exaltation de la luminescence ; **11** + Pb^{2+} : extinction de la luminescence).

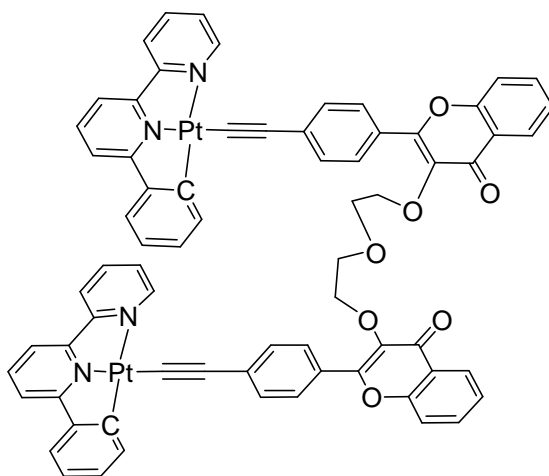


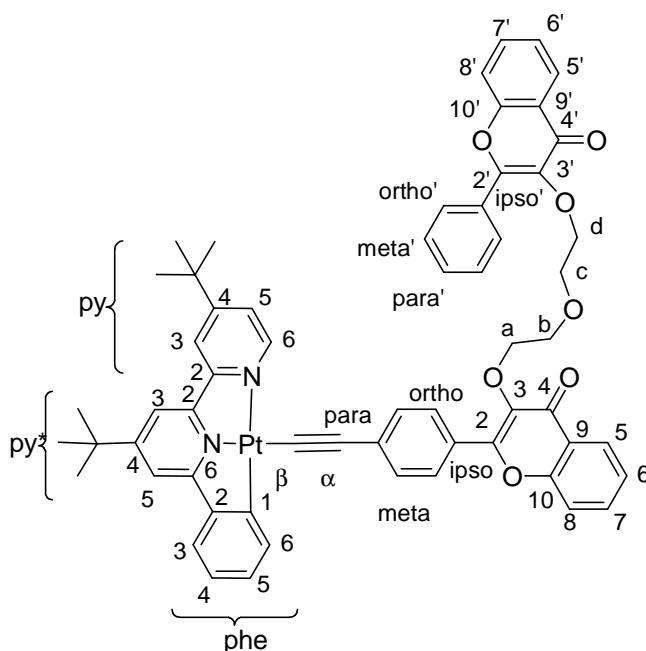
Figure 14 : complexe 12.

Références bibliographiques:

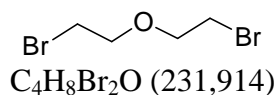
- (1) Yam, V. W.-W.; Chan, K. H.-Y.; Wong, K. M.-C.; Chu, B. W.-K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6169-6173.
- (2) Camerel, F.; Ziessel, R.; Donnio, B.; Bourgogne, C.; Guillon, D.; Schmutz, M.; Iacovita, C.; Bucher, J.-P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2659-2662.
- (3) Lo, H.-S.; Yip, S.-K.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Dalton Trans.* **2007**, 4386-4389.
- (4) Yam, V. W.-W.; Wong, K. M.-C.; Zhu, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6506-6507.
- (5) He, X.; Cheng, E. C.-C.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Chem. Comm.* **2009**, 4016-4018.
- (6) Algar, J.; Flynn, J. P. *Proc. Roy. Irish. Acad.* **1934**, *B 42*, 1.
- (7) Fillaut, J.-L.; Andriès, J.; Marwaha, R. D.; Lanoë, P.-H.; Lohio, O.; Toupet, L.; Gareth Williams, J. A. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 228-234.
- (8) Nolan, E. M.; Lippard, S. J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 193-203.
- (9) Oyamada, T. *J. Chem. Soc. Jpn* **1934**, *55*, 1256.
- (10) Hutchins, R. O.; Su, W. Y.; Sivakumar, R.; Cistone, F.; Stercho, Y. P. *J. Org. Chem.* **2002**, *48*, 3412-3422.
- (11) Lai, S. W.; Chan, M. C. W.; Cheung, T. C.; Peng, S. M.; Che, C. M. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4046-4055.
- (12) Lai, S.-W.; Lam, H.-W.; Lu, W.; Cheung, K.-K.; Che, C.-M. *Organometallics* **2002**, *21*, 226-234.
- (13) Connick, W. B.; Geiger, D.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3264-3265.
- (14) Che, C. M.; Chan, M. C. W.; Cheung, T. C.; Peng, S. M.; Lai, S. W. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4046-4055.

PARTIE EXPERIMENTALE

Nomenclature utilisée pour les attributions RMN, sauf mention contraire :

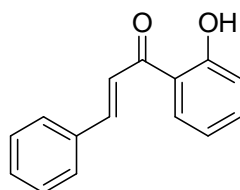


Bis(2-bromoéthyl)éther (7)



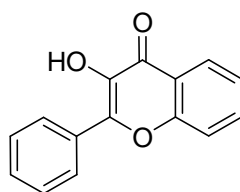
Une solution de tribromure de phosphore (12,75 g, 47,12 mmol, 1 éq.) dans de l'éther diéthylique distillée (5 mL) est ajouté goutte à goutte à une solution de bis(2-hydroxyéthyle)éther (5 g, 47,12 mmol, 1 éq.) dans de l'éther diéthylique distillée (5 mL) à 0°C. Après l'addition la solution est remontée doucement à température ambiante pendant 4h. Le mélange est refroidi à 0°C et la réaction est stoppée par adjonction de glace, la phase aqueuse est extraite 3 fois à l'éther puis la phase organique est séchée sur $MgSO_4$. Le produit est obtenu sous forme d'huile incolore et translucide (5,3 g, 49%).

RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 3,72 (m, 4H, CH_2) ; 3,39 (m, 4H, CH_2).

2'-hydroxychalcone (5)C₁₅H₁₂O₂ (224,255)

A une solution de benzaldéhyde (2,65 g, 22 mmol, 1 éq.) dans le méthanol est successivement ajoutée du 2'-hydroxyacetophénone (3 g, 22 mmol, 1 éq.) et Ba(OH)₂·8H₂O (3,75 g, 22 mmol, 1 éq.). Un précipité orange se forme dans le milieu réactionnel qui est agitée durant une nuit à 60°C. Après refroidissement à température ambiante, 50 mL d'acide chlorhydrique (0,5 M) sont ajoutés. Le précipité orange est dissout dans 20 mL de dichlorométhane. Les phases organiques et aqueuses sont séparées puis la phase organique est séchée sur MgSO₄. Le solvant est évaporé sous pression réduite et une huile jaune translucide est alors obtenue. Le solide est lavé avec du pentane sur célite et repris avec 30 mL dichlorométhane qui est évaporé sous pression réduite. Le produit désiré est obtenu sous forme d'un solide jaune (2,63 g, 55%).

RMN ¹H (200 MHz ; CDCl₃) : 12,87 (s, 1H, -OH) ; 7,98-7,90 (m, 4H, Har) ; 7,78-7,44 (m, 4H, Har et =CH) ; 7,07-6,97 (m, 4H, Har et =CH).

3-hydroxyflavone (6)C₁₅H₁₀O₃ (238,238)

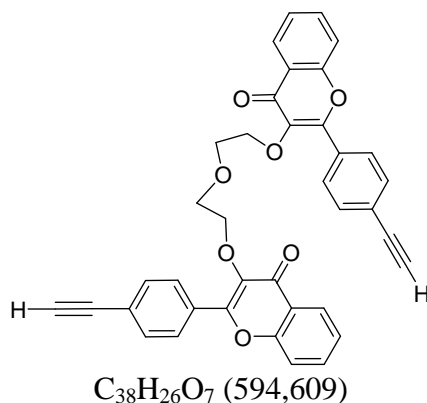
A une solution du 2'-hydroxychalcone (2 g, 8,92 mmol, 1 éq.) dans 20 mL de DMSO, est ajoutée KOH (2,5 g, 45 mmol, 5 éq.) suivie par 14 mL d'eau. Après passage de la couleur jaune à rouge, le mélange réactionnel est refroidi à 0°C, puis du peroxyde d'hydrogène (3 g, 89,2 mmol, 10 éq.) est ajouté goutte à goutte. En fin d'addition, la température du milieu réactionnel est remontée doucement à température ambiante, puis le mélange est agité une nuit. Le mélange réactionnel est neutralisé avec 3 mL d'acide acétique glacial et de l'eau est ensuite ajoutée. Le précipité obtenu est filtré sur Büchner, lavé à l'eau puis avec du pentane

avant d'être repris avec du THF. Après évaporation du THF sous pression réduite, le produit désiré est obtenu sous forme d'une poudre jaune marron (863 mg, 41%).

RMN ^1H (500 MHz ; CDCl_3): 8,29 (m, 3H, $J = 8,6$ Hz, $J = 2,3$ Hz, H^5 et H^{ortho}) ; 7,74 (ddd, 1H, $^3J = 7,2$ Hz, $^3J = 7$ Hz, $^4J = 1,6$ Hz, H^7) ; 7,63 (d, 1H, $^3J = 8,4$ Hz, H^8) ; 7,55 (t, 1H, $^3J = 7,5$ Hz, H^{meta}) ; 7,51 (t, 1H, $^3J = 7,3$ Hz, H^{para}) ; 7,45 (t, 1H, $^3J = 7,9$ Hz, H^6) ; 7,07 (s, 1H, -OH).

RMN ^{13}C [^1H] (175 MHz ; CDCl_3): 173,52 (C^4) ; 155,47 (C^{10}) ; 144,91 (C^2) ; 138,47 (C^3) ; 133,68 (C^7) ; 131,10 (C^{ipso}) ; 130,23 (C^{para}) ; 128,64 (C^{meta}) ; 127,78 (C^{ortho}) ; 125,51 (C^5) ; 124,56 (C^6) ; 120,66 (C^9) ; 118,33 (C^8).

Bis(éthylfalvonol) (10)



Sous atmosphère inerte, du bis(2-bromoéthyl)éther (380 mg, 1,63 mmol, 1 éq.) dans l'acétonitrile distillé (10 mL) est ajouté à une solution de *p*-éthynyle-2'-hydroxyflavone (900 mg, 3,44 mmol, 2 éq.) et de carbonate de potassium (9,06 g, 65 mmol, 40 éq.) dans l'acétonitrile distillé (50 mL) à 80°C. Après 5h de reflux, le milieu réactionnel est concentré puis de la saumure est ajoutée. Les phases sont séparées et la phase aqueuse est extraite 3 fois à l'éther diéthylique. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Une chromatographie (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, de 100% à 97/3) permet d'obtenir le produit désiré sous la forme d'une poudre blanchâtre (700 mg, 70%).

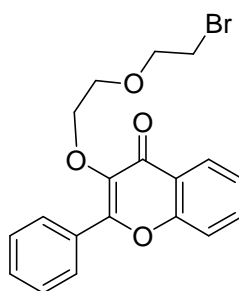
Spectrométrie de masse haute résolution $[\text{M}+\text{Na}]^+$: m/z calculé pour $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{Na}$ 617,15762 ; mesuré 617,1569.

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_7\text{Pt}$: théorique C, 76,76% ; H, 4,41% ; trouvée C, 74,69% ; H, 4,33%.

RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 8,26 (d, 2H, $^3J = 8,0$ Hz) ; 8,14 (d, 4H, $J = 8$ Hz) ; 7,69 (ddd, 2H, $^3J = 8,0$ Hz, $^3J = 6,0$ Hz, $^4J = 2,0$ Hz) ; 7,59 (m, 6H) ; 7,41 (ddd, 2H, $^3J = 8,0$ Hz, $^3J = 6,0$ Hz, $^4J = 2,0$ Hz) ; 4,27 (m, 4H, CH_2) ; 3,64 (m, 4H, CH_2) ; 3,13 (s, 2H, $\equiv\text{C-H}$).

RMN ^{13}C [^1H] (75 MHz, CDCl_3) : 175,46 (C^{IV}) ; 155,58 (C^{IV}) ; 154,88 (C^{IV}) ; 141,10 (C^{IV}) ; 133,96 (CH) ; 132,38 (2CH) ; 131,52 (C^{IV}) ; 129,08 (2CH) ; 126,26 (CH) ; 125,16 (CH) ; 124,68 (C^{IV}) ; 124,53 (C^{IV}) ; 118,39 (CH) ; 83,49 (C^{IV}) ; 79,77 (CH_2) ; 71,84 (CH_2) ; 70,53 (CH_2).

3-(4-bromodiéthoxy)flavone (6)

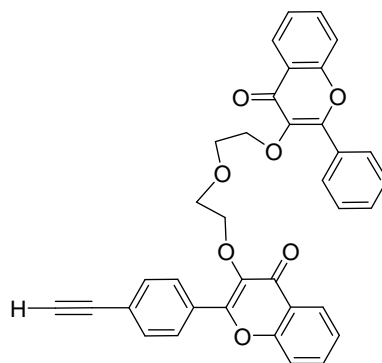


$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{BrO}_4$ (389,24)

Sous atmosphère inerte, le bis(bromoéthyl)-éther (438 g, 1,89 mmol, 1,5 éq.) en solution dans l'acétonitrile anhydre (40 mL) est ajouté au goutte à goutte à une solution de 3-hydroxyflavone (300 mg, 1,26 mmol, 1 éq.) et de carbonate de potassium pulvérulent (3,5 g, 67,17 mmol, 20 éq.) dans l'acétonitrile distillé (160 mL) à 60°C, puis le mélange est agité au reflux du solvant jusqu'à conversion complète (CCM : pentane/acétate d'éthyle, 6/4). Après retour à température ambiante le milieu réactionnel est filtré sur célite et le solvant est évaporé sous pression réduite. Une chromatographie (SiO_2 , pentane/acétate d'éthyle, de 6/4 à 5/5) permet d'obtenir le produit désiré sous la forme d'une poudre blanchâtre (200 mg, 40%).

RMN ^1H (500 MHz ; CDCl_3) : 8,24 (d, 1H, $^3J = 7,8$ Hz, H^5) ; 8,18 (m, 2H, H^{ortho}) ; 7,67 (dt, 1H, $^3J = 8,2$ Hz, $^4J = 1$ Hz, H^7) ; 7,53 (m, 4H, H^{meta} , H^8 et H^{para}) ; 7,39 (t, 1H, $^3J = 7,5$ Hz, H^6) ; 4,32 (m, 2H, CH_2) ; 3,74 (m, 2H, CH_2) ; 3,55 (m, 2H, CH_2) ; 3,42 (m, 2H, CH_2).

RMN ^{13}C [^1H] (125 MHz ; CDCl_3) : 175,07 (C^4) ; 155,63 (C^2) ; 155,23 (C^{10}) ; 140,42 (C^3) ; 133,48 (C^7) ; 130,98 (C^{ipso}) ; 130,68 (C^{para}) ; 128,86 (C^{ortho}) ; 128,38 (C^8) ; 125,74 (C^5) ; 124,69 (C^6) ; 124,16 (C^9) ; 118,02 (C^{meta}) ; 71,41 (C^a) ; 70,47 (C^c et C^d) ; 70,34 (C^b).

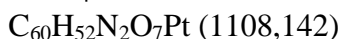
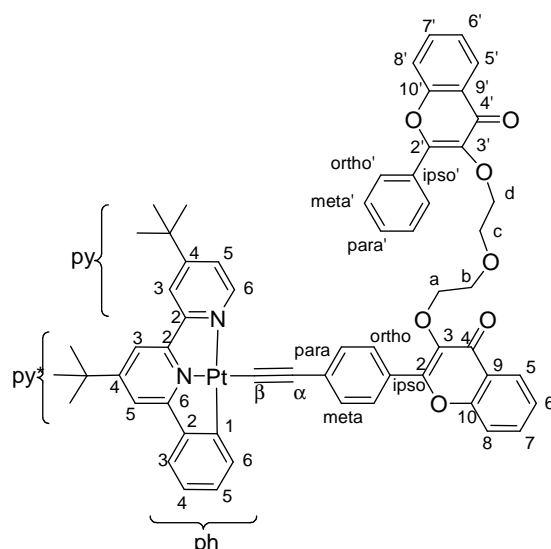
***o*-ethynyl-3-((4-(3-hydroxyflavone)biséthoxy)flavone (8)**C₃₉H₂₈O₇ (608,6354)

Sous atmosphère inerte, le produit **10** (184 g, 0,47 mmol, 1 éq.) en solution dans l'acétonitrile anhydre (10 mL) est ajouté au goutte à goutte à une solution de *p*-éthynyl-3-hydroxyflavone (136 mg, 0,58 mmol, 1,1 éq.) et de carbonate de potassium pulvérulent (1,3 g, 9,5 mmol, 20 éq.) dans l'acétonitrile distillé (80 mL) à 60°C, puis le mélange est agité une nuit au reflux. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est filtré sur célite et le solvant est évaporé sous pression réduite. Une chromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH, de 100% à 97/3) permet d'obtenir le produit désiré sous la forme d'une huile translucide légèrement jaune (135 mg, 50%).

RMN ¹H (200 MHz ; CDCl₃) : 8,25 (m, 2H) ; 8,13 (m, 4H) ; 7,67 (m, 2H) ; 7,53 (m, 4H) ; 7,41 (m, 5H) ; 4,24 (m, 4H, CH₂) ; 3,59 (m, 4H, CH₂) ; 3,15 (s, 1H, ≡CH).

RMN ¹³C [¹H] (75 MHz, CDCl₃) : 174,01 (C=O), 154,72 (C^{IV}) ; 154,20 (C^{IV}) ; 139,25 (C^{IV}) ; 132,48 (CH) ; 129,86 (C^{IV}) ; 129,70 (2CH) ; 127,83 (2CH) ; 127,38 (CH) ; 124,70 (CH) ; 123,68 (CH) ; 123,06 (C^{IV}) ; 117,00 (CH) ; 70,29 (CH₂) ; 69,87 (CH₂) ; 69,23 (CH₂) ; 29,22 (CH₂).

$[C^{\wedge}N^{\wedge}N]Pt-C\equiv C-FLVO-(CH_2CH_2O)_2-FLV$ (9**)**



Dans tube de Schlenk sous atmosphère inerte, du méthanolate de sodium (243 mg, 4,49 mmol, 20 éq.) est mis en solution dans 10 mL de méthanol distillé à 0°C. A cette solution, et à température ambiante, est ajouté le composé **10** (128 mg, 0,22 mmol, 1 éq.) et le mélange est agité 30 min à 40°C, puis $(N^{\wedge}N^{\wedge}C^tBu-pbpy)PtCl$ (154 mg, 0,27 mmol, 1,2 éq.) est ajouté. La solution est mise au reflux 12h (suivi CCM, $CHCl_3/MeOH$, 99 : 1). Après retour à température ambiante, de la saumure est ajoutée au mélange et la phase aqueuse est extraite au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et concentrée sous pression réduite. Une chromatographie sur gel de silice ($CHCl_3/MeOH$, de 100% à 98/2) permet d'obtenir le produit **11** sous la forme d'une poudre orange (173 mg, 70%).

Spectrométrie de masse haute résolution $[M+Na]^+$: m/z calculé pour $C_{60}H_{52}N_2O_7Na^{194}Pt$ 1129,3299 ; mesuré 1129,3306.

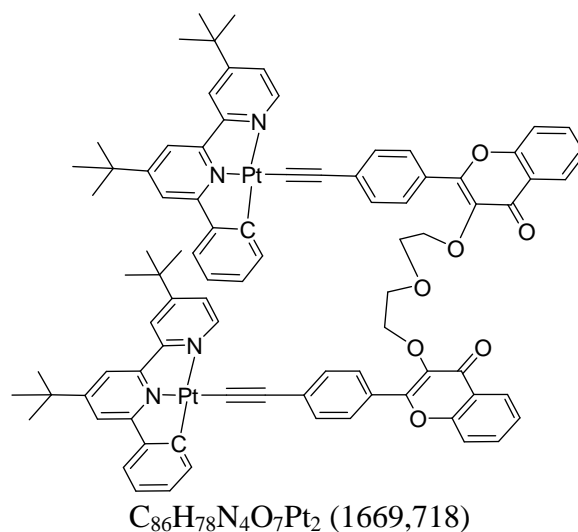
Analyse élémentaire pour $C_{60}H_{52}N_2O_7Pt$: théorique C, 65,03% ; H, 4,73% ; N, 2,53% ; trouvée C, 65,01% ; H, 5,06% ; N, 2,39%.

RMN 1H (500 MHz, $CDCl_3$) : 9,14 (d, 1H, H^{6py} , $^3J = 5,7$ Hz) ; 8,26 (dd, 1H, H^5 ou $H^{5'}$, $^3J = 8,0$ Hz, $^4J = 1,5$ Hz) ; 8,23 (dd, 1H, $^3J = 8,0$ Hz, $^4J = 1,5$ Hz) ; 8,17 (d, 2H, $H^{ortho'}$, $J = 8,2$ Hz) ; 8,10 (d, 2H, H^{ortho} , 8,7 Hz) ; 8,01 (dd, 1H, H^{6ph} , $^3J = 7,5$ Hz, $^4J = 1,1$ Hz) ; 7,85 (d, 1H, H^{3py} , $^4J = 1,1$ Hz) ; 7,68 (ddd, 1H, H^7 ou $H^{7'}$, $^3J = 8,6$ Hz, $^3J = 7,5$ Hz, $^4J = 1,7$ Hz) ; 7,62 (m, 5H, H^{5py} , H^{3py*} , H^{meta} et H^7 ou $H^{7'}$) ; 7,56 (d, 1H, H^8 ou $H^{8'}$, $^3J = 8,4$ Hz) ; 7,51 (d, 1H, H^8 ou $H^{8'}$) ; 7,45 (m, 4H, H^{3ph} , $H^{para'}$ et $H^{meta'}$) ; 7,39 (ddd, 1H, H^6 ou $H^{6'}$, $^3J = 8,0$ Hz, $^3J = 7,0$ Hz, $^4J = 1,0$ Hz) ; 7,35 (ddd, 1H, H^6 ou $H^{6'}$, $^3J = 8,0$ Hz, $^3J = 7,0$ Hz, $^4J = 1,0$ Hz) ; 7,20 (ddd, 1H,

H^{5ph} , $^3J = 8,0$ Hz, $^3J = 7,8$ Hz, $^4J = 1,4$ Hz) ; 7,10 (ddd, 1H, H^{4ph} , $^3J = 8,0$ Hz, $^3J = 6,8$ Hz, $^4J = 1,3$ Hz) ; 4,29 (m, 2H, CH_2^a ou CH_2^d) ; 4,18 (m, 2H, CH_2^a ou CH_2^d) ; 3,65 (m, 2H, CH_2^b ou CH_2^c) ; 3,60 (m, 2H, CH_2^b ou CH_2^c) ; 1,49 (s, 9H, $t-Bu^{py*}$) ; 1,46 (s, 9H, $t-Bu^{py}$).

RMN ^{13}C [1H] (75 MHz, $CDCl_3$) : 175,10 (C^4 ou $C^{4'}$) ; 174,90 (C^4 ou $C^{4'}$) ; 165,27 (C^6) ; 163,69 (C^{4py*}) ; 163,62 (C^{4py}) ; 158,05 (C^{2py}) ; 156,08 (C^2) ; 155,85 ($C^{2'}$) ; 155,26 (C^{10} ou $C^{10'}$) ; 155,18 (C^{10} ou $C^{10'}$) ; 154,43 (C^{py*}) ; 151,63 (C^{6py}) ; 147,08 (C^{2ph}) ; 142,21 (C^{1ph}) ; 140,35 (C^3 ou $C^{3'}$) ; 140,22 (C^3 ou $C^{3'}$) ; 138,61 (C^{6py}) ; 133,21 (C^7 ou $C^{7'}$) ; 133,17 (C^7 ou $C^{7'}$) ; 131,89 (C^{para}) ; 131,64 (C^{meta}) ; 131,41 (C^{5ph}) ; 130,90 ($C^{ipso'}$) ; 130,70 ($C^{ortho'}$) ; 128,90 ($C^{ortho'}$) ; 128,35 (C^{ortho}) ; 126,92 (C^{ipso}) ; 125,75 (C^5 ou $C^{5'}$) ; 125,71 (C^5 ou $C^{5'}$) ; 124,80 (C^{5py*}) ; 124,47 (C^6 ou $C^{6'}$) ; 124,44 (C^6 ou $C^{6'}$) ; 124,21 ($C^{para'}$) ; 124,18 (C^{3ph}) ; 123,66 (C^{4ph}) ; 119,09 (C^{3py}) ; 118,03 (C^8 ou $C^{8'}$) ; 117,97 (C^8 ou $C^{8'}$) ; 115,53 (C^{5py*}) ; 114,42 ($X3\pi\psi^*$) ; 111,11 ($X\beta$) ; 106,62 (C^α) ; 71,47 (C^a ou C^d) ; 71,47 (C^a ou C^d) ; 70,13 (C^b ou C^c) ; 36,02 ($C_{IV}^{t-Bupy*}$) ; 35,75 (C_{IV}^{t-Bupy}) ; 30,58 ($CH_{3t}^{t-Bupy*}$) ; 30,36 (CH_3^{t-Bupy}).

$[(C^AN^N)Pt-C\equiv C-FLVO-]_2(CH_2CH_2O-CH_2CH_2)$ (11)



Sous atmosphère inerte, du méthanolate de sodium (455 mg, 8,41 mmol, 40 éq.) est mis en solution dans 20 mL de méthanol distillé à 0°C. A cette solution, et à température ambiante, est ajouté le composé **8** (125 mg, 0,21 mmol, 1 éq.) puis le mélange est agité 30 min à 40°C avant d'ajouter $(N^AN^C-tBu-pbpy)PtCl$ (302 mg, 0,53 mmol, 2,5 éq.). La solution est mise au reflux 12h (suivi CCM, $CHCl_3/MeOH$, 99 : 1). Après retour à température ambiante, de la saumure est ajoutée et la phase aqueuse est extraite au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et concentrée sous

pression réduite. Une chromatographie sur gel de silice ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, de 100% à 98/2) permet d'obtenir le produit **9** sous la forme d'une poudre orange (185 mg, 54%).

Spectrométrie de masse haute résolution [M^+] : m/z calculé pour $\text{C}_{87}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_7\text{Pt}_2$ 1666,5124 ; mesuré 1666,5129.

Analyse élémentaire pour [$\text{C}_{87}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_7\text{Pt}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] : calculée C, 61,20% ; H, 4,78% ; N, 3,32% ; trouvée C, 61,22% ; H, 4,70% ; N, 3,28%.

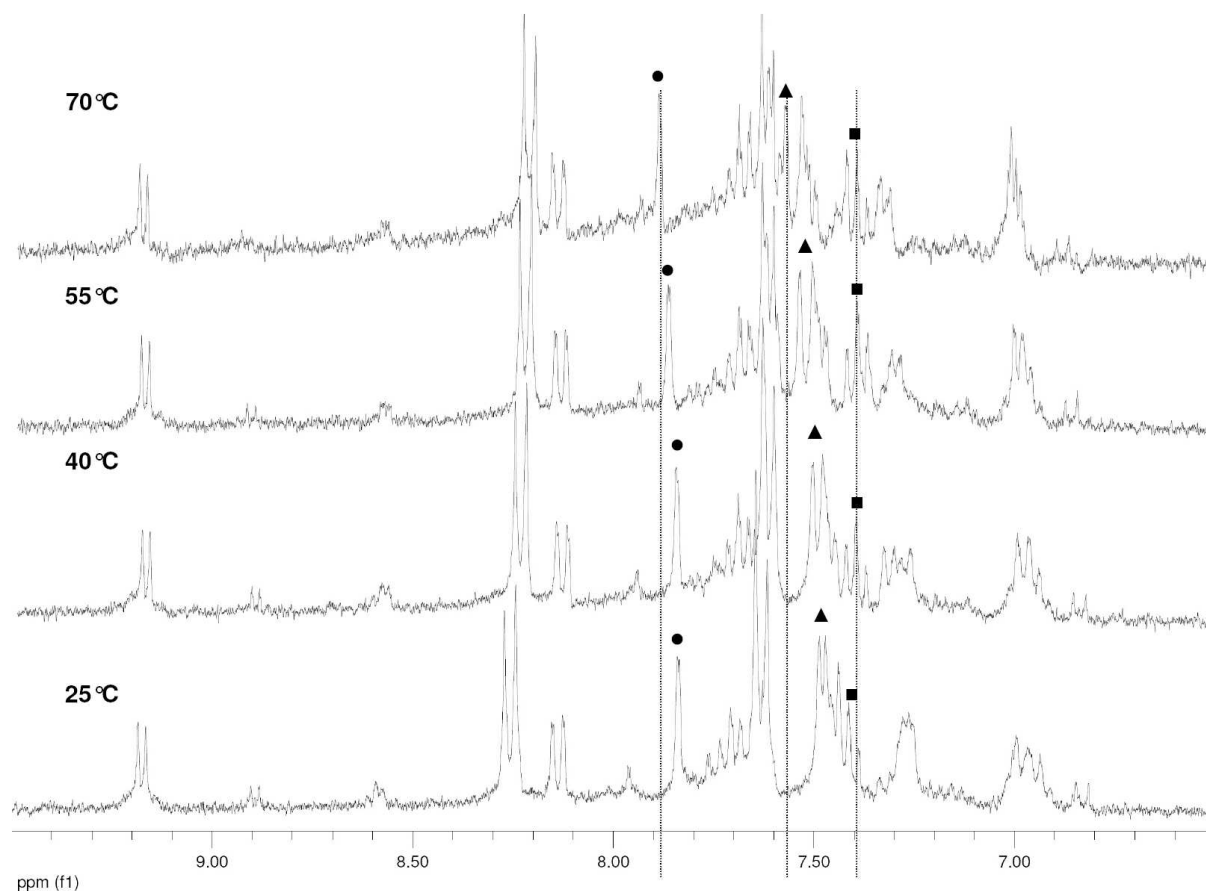
Numérotation : $\text{CH}_2^a = \text{CH}_2^d$, $\text{CH}_2^b = \text{CH}_2^c$; les signaux sont équivalents entre les deux fragments métalliques.

RMN ^1H (300 MHz ; CDCl_3) : 9,32 (d, 1H, $^3J = 5,72$ Hz, $\text{H}^{6\text{py}}$) ; 8,28 (d, 2H, $^3J = 8,58$ Hz, H^{ortho}) ; 8,27 (dd, 1H, $^3J = 8,10$ Hz, $^4J = 1,7$ Hz, H^5) ; 7,73 (d, 2H, $^3J = 8,58$ Hz, H^{meta}) ; 7,67 (ddd, 1H, $^3J = 8,54$ Hz, $^3J = 7,06$ Hz, $^4J = 1,62$ Hz, H^7) ; 7,59 (d, 1H, $^3J = 7,8$ Hz, H^8) ; 7,52 (d, 1H, $^4J = 1,6$ Hz, $\text{H}^{3\text{py}}$) ; 7,41 (3H, m, H^6 , $\text{H}^{6\text{ph}}$ et $\text{H}^{5\text{py}}$) ; 7,27 (d, 1H, $^4J = 1,04$ Hz, $\text{H}^{5\text{py}*}$) ; 7,15 (d, 1H, $^4J = 1,04$ Hz, $\text{H}^{3\text{py}*}$) ; 7,10 (m, 1H, $\text{H}^{4\text{ph}}$) ; 6,91 (m, 2H, $\text{H}^{3\text{ph}}$ et $\text{H}^{5\text{ph}}$) ; 4,40 (m, 4H, CH_2^a) ; 3,94 (m, 4H, CH_2^b) ; 1,44 (s, 18H, *t*-Bu).

RMN ^{13}C [^1H] (75 MHz ; CDCl_3) : 174,94 (C^4) ; 164,01 ($\text{C}^{6\text{py}*}$) ; 162,15 ($\text{C}^{4\text{py}*}$) ; 162,03 ($\text{C}^{4\text{py}}$) ; 157,52 ($\text{C}^{2\text{py}}$) ; 155,84 (C^2) ; 155,17 (C^{10}) ; 154,94 ($\text{C}^{2\text{py}*}$) ; 153,01 ($\text{C}^{6\text{py}}$) ; 146,84 ($\text{C}^{2\text{ph}}$) ; 143,72 ($\text{C}^{1\text{ph}}$) ; 140,39 (C^3) ; 137,92 ($\text{C}^{6\text{ph}}$) ; 133,10 (C^7) ; 132,81 (C^{para}) ; 131,83 (C^{meta}) ; 130,43 ($\text{C}^{5\text{ph}}$) ; 128,37 (C^{ortho}) ; 126,66 (C^{ipso}) ; 125,72 (C^5) ; 124,41 (C^6) ; 124,23 (C^9) ; 124,11 ($\text{C}^{5\text{py}}$) ; 123,73 ($\text{C}^{4\text{ph}}$) ; 122,72 ($\text{C}^{3\text{ph}}$) ; 122,51 (C^α) ; 119,10 ($\text{C}^{3\text{py}}$) ; 117,6 (C^8) ; 114,62 ($\text{C}^{5\text{py}*}$) ; 113,99 ($\text{C}^{3\text{py}*}$) ; 105,86 (C^β) ; 71,41 (CH_2^a) ; 70,81 (CH_2^b) ; 35,79 ($\text{C}_{\text{IV}}^{\text{py}*}$) ; 35,47 ($\text{C}_{\text{IV}}^{\text{py}}$) ; 30,65 ($\text{C}^{t\text{-Bupy}*}$) ; 30,41 ($\text{C}^{t\text{-Bupy}}$).

Expérience de spectroscopie RMN ^1H en température du complexe **11**.

L'étude en spectroscopie RMN ^1H s'est déroulée dans l'acétonitrile- D_3 de 25°C à 70°C avec une accrémentation de 15°C .



Extrait du spectre RMN ^1H du complexe **11** dans CD_3CN de 25°C à 70°C : $\bullet \text{H}^{3\text{py}*}$ $\blacktriangle \text{H}^{5\text{py}*}$ $\blacksquare \text{H}^{5\text{py}}$

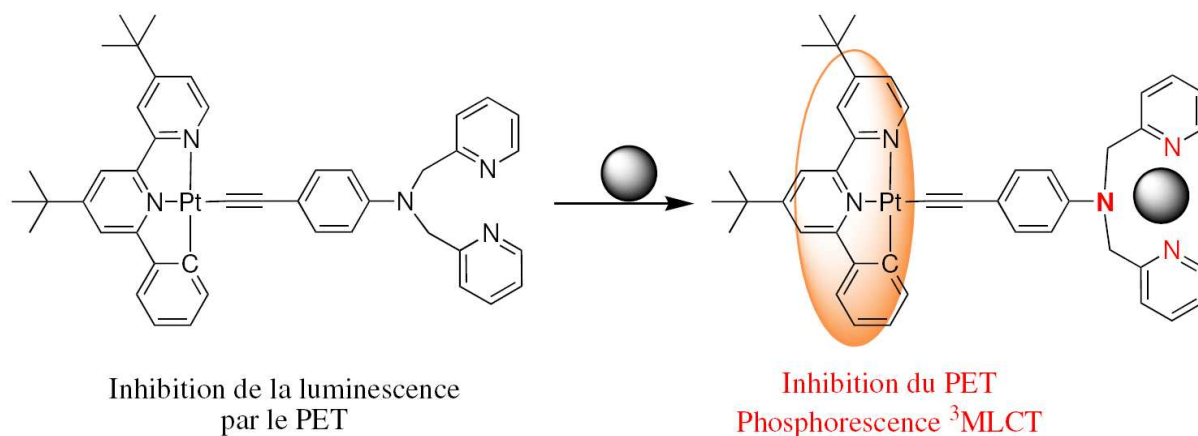
CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse concernait l'étude et la compréhension des processus de modulation des propriétés de luminescence de complexes cyclométallés du platine (II) en présence de cations métalliques. Nous nous sommes orientés vers la conception de composés du platine (II) à ligand phénylbipyridine fonctionnalisés par des ligands acétylures porteurs de récepteurs aptes à la coordination de cations de métaux de transition.

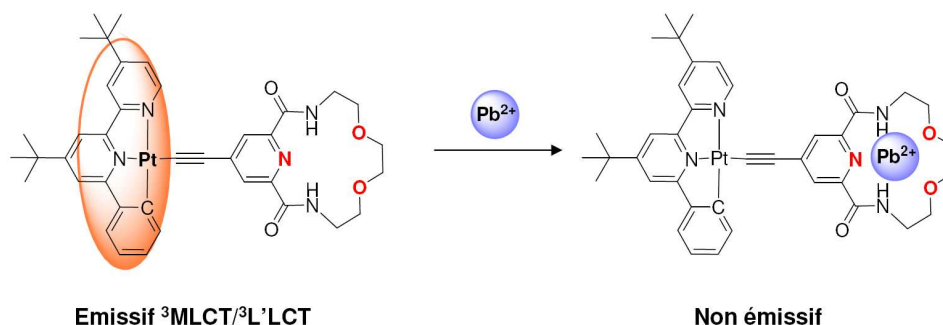
Le choix des complexes acétylures phénylbipyridine du platine ($[C^N^N]Pt$) s'est avéré judicieux. Ces complexes présentant des propriétés émissives intéressantes, phosphorescence ($^3MLCT + ^3L'LCT$), durée de vie, rendement quantique, qui se sont révélés sensibles à la présence de cations métalliques en interaction avec les récepteurs associés.

Notre choix des récepteurs a été motivé par la recherche de nouveaux modes de modulation de processus photoluminescents liés aux complexes de platine. Au cours de nos études, nous avons pu mettre en évidence que la complexation des cations métalliques au niveau des récepteurs provoque des réponses très variées : exaltation de l'émission, extinction de l'émission, basculement phosphorescence à fluorescence. Ces processus ont pu être explicités au travers des différents chapitres de cette thèse.

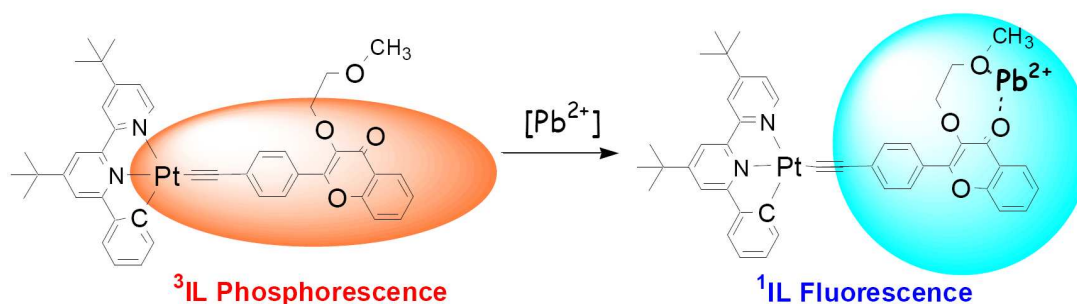
Dans une première étude (Chap. II), nous avons observé que le complexe $[C^N^N]Pt-C\equiv C-DPA$, comportant un récepteur de type dipycolylaniline, est peu émissif. Par contre, l'addition des cations métalliques (Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+}) exalte l'émission. Ces observations peuvent être rationalisées de la façon suivante : dans le complexe libre, en absence de cation, l'émission est piégée par un transfert d'électron photoinduit émanant de la paire libre du groupe amino. Cette paire libre étant engagée dans la coordination des cations (Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+}), l'inhibition d'émission est levée.



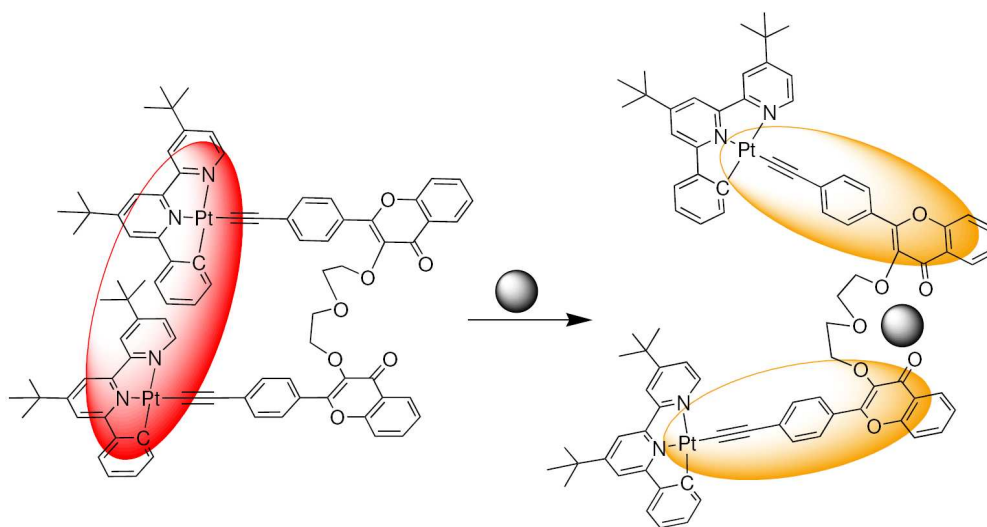
L'introduction d'une pyridine macrocyclique (Pymac) sur le co-ligand acétylure induit un comportement très différent (Chap III). A l'état libre, le complexe $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]Pt-C\equiv C-Pymac$ est émissif, et présente une émission de type $^3MLCT-^3L'LCT$, typique de ces composés. La complexation sélective du plomb (II) provoque une perturbation importante des niveaux des LUMO du système, mise en évidence en spectrométrie d'absorption. Il en résulte un basculement des transferts de charge $MLCT/L'LCT$ vers un transfert de charge $ML'CT$. Ceci induit une inhibition de la luminescence, la nouvelle transition n'étant pas émissive.



Nous avons ensuite montré que la combinaison avec un récepteur flavonoïde, luminescent, aboutit à une réponse particulièrement pertinente (Chap. IV). En effet, à l'état libre, les complexes de platine associés à un ligand éthynylflavone présentent une émission de phosphorescence avec une durée de vie particulièrement longue ($\tau \approx 20 \mu s$), qui est attribuée à un état excité 3IL . Cet état triplet, des transitions interdites intraligand de la flavone, est permis par la présence du platine. En présence de cation, les niveaux énergétiques des systèmes $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]Pt$ et de la flavone sont fortement perturbés et le niveau 3IL n'est plus accessible. Les deux fragments semblent déconnectés : on peut observer l'émission de fluorescence 1IL du flavonoïde et l'émission de phosphorescence 3MLCT du fragment $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]Pt$ de façon contigüe. Ce basculement, $^3IL \rightarrow ^1IL + ^3MLCT$, se traduit par deux effets : un déplacement important des longueurs d'onde d'émission ($\lambda_{^3IL} = 565 \text{ nm} / \lambda_{^1IL} = 425\text{-}450 \text{ nm}$) et par les durées de vie des état émissifs très distincts, respectivement $17 \mu s$ et $1,7 \text{ ns}$.

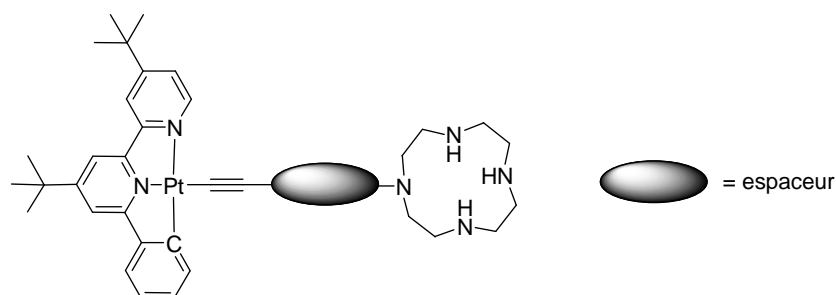


Le dernier chapitre de cette thèse poursuit cette approche en l'appliquant à des systèmes bimétalliques, où les deux centres de platine sont reliés par une chaîne flexible au niveau du récepteur flavonoïde. Cette configuration permet l'établissement d'interactions Pt--Pt intramoléculaires : le spectre d'émission présente une large bande d'émission dans le proche infrarouge ($\lambda_{\text{em}} = 780 \text{ nm}$), typique des transitions $^3\text{MMLCT}$. De façon intéressante la coordination de cations métalliques supprime l'émission située dans le proche infrarouge au profit d'une émission ^3IL , située dans le visible. La coordination de cations permet le contrôle des interactions.

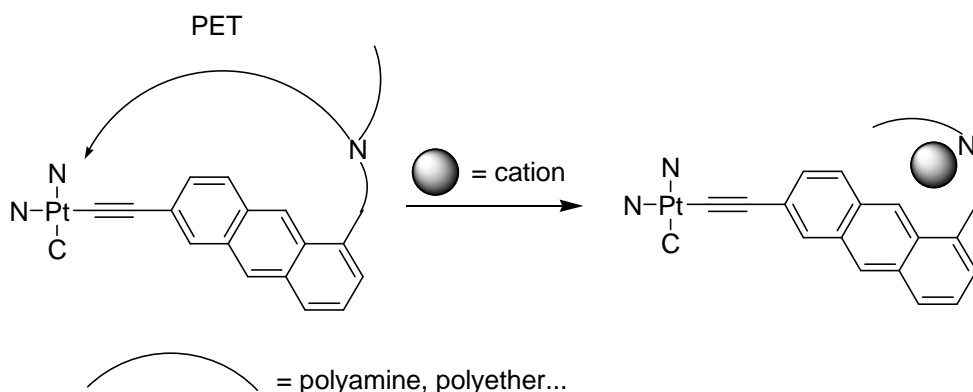


Ces résultats sont très encourageants pour deux raisons principales. D'une part, ce complexe peut servir de base pour la conception de sonde moléculaire par dosage ratiométrique. D'autre part, nous validons le fait que les interactions intramoléculaires peuvent être contrôlées par la coordination de cation. Pour une meilleure compréhension du système, la synthèse et l'étude d'un complexe sans groupements encombrants sont envisagées. En effet, l'absence des groupements *t*-butyles devrait favoriser les interactions intramoléculaires. Une étude par modélisation moléculaire devra être réalisée pour une meilleure compréhension du système. D'autre part, il serait intéressant de modifier le système afin de pouvoir appliquer le principe à un complexe sélectif d'un cation.

Nous avons conçu et synthétisé des complexes de platine (II) à ligand acétylure originaux, aptes à la reconnaissance du plomb (II). De plus, les processus décrits peuvent nous donner des perspectives pour la continuité de ce travail, notamment sur la détection de cations. Par exemple, il serait intéressant d'élargir nos systèmes à d'autres métaux de transition, ainsi que d'augmenter les constantes d'association. Ce point pourrait être atteint en synthétisant le complexe ci-dessous portant un cyclame sur le ligand éthylénique. Le ligand azoté permettrait d'avoir un système « off-on » avec les hétéroatomes aptes à donner des électrons (PET).

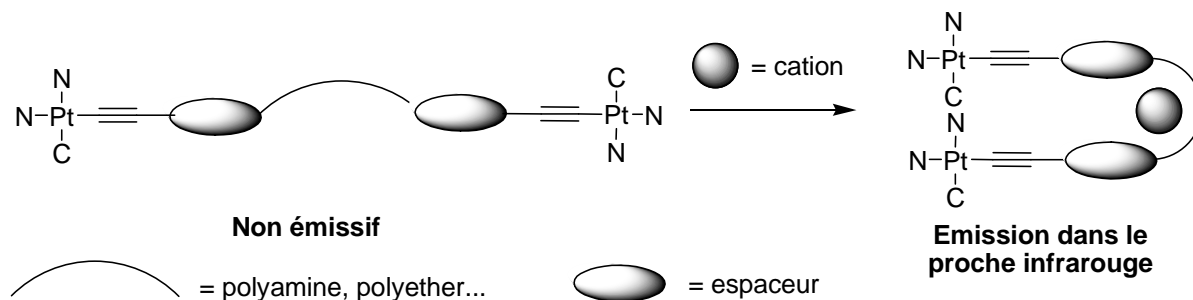


En s'inspirant des travaux effectués au cours du premier chapitre et de ceux réalisés avec les flavonoïdes, nous pouvons envisager un complexe de platine où le co-ligand serait constitué d'un récepteur émissif, tel qu'un anthracène substitué par une amine apte à coordonner des cations métalliques. Il est connu qu'un co-ligand fortement aromatique peut conférer une émission basée sur l'état triplet de ce ligand,¹ ce qui présente un avantage certain pour la détection en temps résolu. De plus, la présence de l'amine devrait inhiber l'émission du complexe et sa participation à la coordination restaurer l'émission (système « off-on »).²



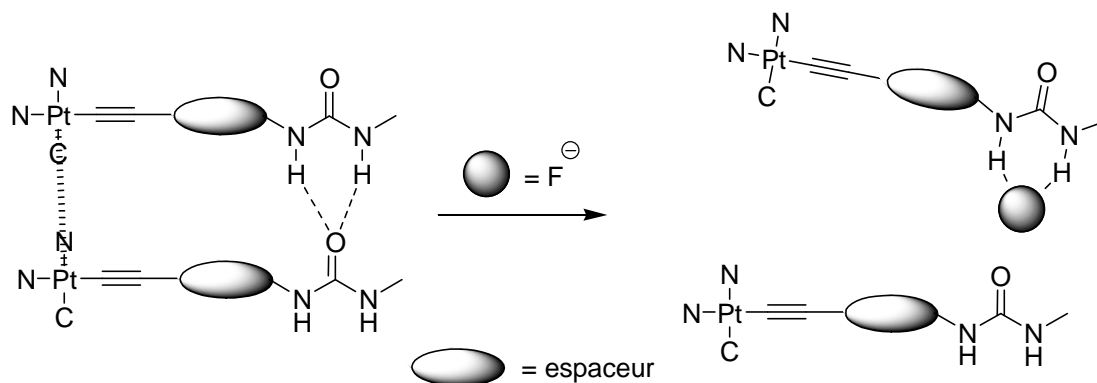
Cette approche permettrait de conjuguer la richesse des systèmes fluorescents organiques pour la détection et l'apport de l'organométalliques en terme de luminescence, qui permet d'atteindre des états émissifs phosphorescents. Ceci constitue un atout, du fait des durées de vie longues, pour la détection en milieu comportant des entités fluorescentes.

L'approche développée dans le dernier chapitre des complexes binucléaires de platine pourrait être étendue à des complexes où les deux centres métalliques sont reliés par une chaîne polyamine ou polyéther. Ainsi, la coordination d'un cation par cette dernière devrait induire des interactions Pt--Pt. De plus, la présence des hétéroatomes (aptés à donner des électrons, cf. PET) permettrait d'avoir une exaltation de la luminescence.



En accord avec le principe développé par Ralph Pearson,³ il serait intéressant d'introduire des hétéroatomes autres que l'oxygène et l'azote, dans le but d'avoir une meilleure sélectivité envers les cations de métaux de transition et de métaux lourds. En effet, l'introduction d'atomes de soufre ou de sélénium, en plus des atomes d'oxygène, permet d'améliorer la sélectivité et les constantes d'association.⁴

Une ouverture vers la reconnaissance d'anions est une autre possibilité avec, par exemple, la reconnaissance des ions fluorures. Ces anions présentent une toxicité importante, notamment pour les organismes aquatiques, allant jusqu'à l'interruption de processus métaboliques tels que la synthèse de protéines.⁵ En continuité avec le concept présenté dans le dernier chapitre, nous pouvons envisager un complexe de platine dont le ligand acétylénique serait porteur de fonctions amides connues pour être à la fois donneur et accepteur de liaison hydrogène. Ainsi en absence d'anion, les liaisons hydrogènes favoriseraient les interactions Pt--Pt, caractérisées par une émission dans le proche infrarouge. La présence d'ions fluorures devrait rompre les liaisons hydrogènes en même temps que les interactions, ce qui devrait être mis en évidence par la disparition de l'émission dans le proche infrarouge.



Au titre de perspectives plus larges, les processus décrits au cours de cette thèse pourraient trouver des applications au-delà du seul domaine de la reconnaissance moléculaire.

Par leurs caractéristiques photophysiques propres et du caractère modulable de celles-ci, les complexes de platine à ligand acétylures ouvrent des possibilités non encore explorées en photonique moléculaire.⁶ Par exemple, jouer sur les possibilités de modulations d'états excités de ces complexes, essentiellement basés sur des forts transferts de charge permet d'envisager des ouvertures en tant qu'interrupteurs moléculaires pour l'optique non linéaire. Les modifications importantes des propriétés d'émission liées à des environnements différents peuvent bien sûr présenter un atout majeur pour des applications en microscopie de luminescence. Cette approche nécessite cependant un travail en amont pour rendre compatible l'utilisation des complexes de platine cyclométallés au titre de sondes phosphorescentes dans des milieux polaires.

Enfin, nous pouvons envisager que les propriétés de luminescence pourraient également être utiles des dispositifs électroluminescents (OLED)⁷. La gamme d'émissions rencontrée (visible et NIR) au cours de cette thèse en est un atout prometteur.

Références bibliographiques :

- (1) Pomestchenko, I. E.; Castellano, F. N. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3485-3492.
- (2) Kim, S. Y.; Hong, J.-I. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2822-2824.
- (3) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- (4) Li, M.-J.; Ko, C.-C.; Duan, G.-P.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Organometallics* **2007**, *26*, 6091-6098.
- (5) Camargo, J. A. *Chemosphere* **2003**, *50*, 251-260.
- (6) Batema, G. D.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Walree, C. A.; Donegá, C. d. M.; Meijerink, A.; Havenith, R. W. A.; Pérez-Moreno, J.; Clays, K.; Büchel, M.; Dijken, A. v.; Bryce, D. L.; van Klink, G. P. M.; Koten, G. v. *Organometallics* **2008**, *27*, 1690-1701.
- (7) Williams, G. J. A.; Develay, S.; Rochester, D. L.; Murphy, L. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252*, 2596-2611.

Résumé

Les complexes de platine (II) cyclométallés et à ligand acétylure ont une phosphorescence intense et sensible à l'environnement chimique. Leur utilisation en tant que sondes luminescentes est en accord avec le besoin actuel de nouveaux matériaux moléculaires.

Nous avons choisi d'incorporer en position acétylénique un récepteur apte à la coordination de cations de métaux de transition. Le choix du motif a été motivé par ses aptitudes à la fois à la coordination de cations et à moduler les propriétés luminescentes.

Notre stratégie s'est révélée être fructueuse avec le développement de sondes sélectives, notamment à l'ion plomb (II). La coordination du cation par le récepteur provoque des réponses très variées : exacerbation de l'émission, extinction de l'émission, basculement phosphorescence à fluorescence. Ces processus sont explicités au cours des différents chapitres de cette thèse.

Abstract

Cyclometallated platinum (II) acetylide complexes are known for their strong phosphorescence which is versatile to its chemical environment. The use of such complexes is in adequacy to the actual need in luminescent molecular.

The acetylide ligand integrates the receptor which is able to coordinate transition metal cations. The choice of the receptor lies in both its fitness in the cation coordination and in contribution to the luminescence properties of the complex.

Our strategy was successful; we report series of complexes which are selective, namely to lead cation. In addition, cation binding gives rise to a variety of unprecedented photoluminescent processes: improving or quenching the luminescence, switching phosphorescence to fluorescence. The origin of those processes is depicted through the different chapters of this thesis.

Mots clés : Complexes métalliques, Composés organoplatineux, Bipyridine, Luminescence, Métaux lourds, platine

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.	5
LISTE DES ABREVIATIONS.	7
INTRODUCTION GENERALE.	9

CHAPITRE I

INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE.	19
PARTIE A : LES ACÉTYLURES DE PLATINE (II).	21
1. Introduction.	23
2. Les complexes de platine (II).	25
3. Les acétylures de platine (II).	28
3.1 Complexes : $[N^{\wedge}N]Pt-(C\equiv C-R)_2$	28
3.2. Complexes $([N^{\wedge}N^{\wedge}N]Pt-C\equiv C-R)^+$	33
3.3. Complexes $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]Pt-C\equiv C-R$	37
3. Interactions Pt--M et Pt--Pt selon l'axe d_{z^2}	41
4. Application des complexes d'acétylure de platine à la détection de cations.	46
5. Conclusion.	50
PARTIE B : SYSTEMES LUMINESCENTS POUR LA DETECTION DU PLOMB (II).	51
1. Introduction.	53
2. Sondes organiques fluorescentes.	53
2.1. Association [récepteur + chromophore] par liaison covalente.	54
2.2. Interactions chromophore/inhibiteur : FRET.	56
2.3. Déplacement du chromophore.	59
3. Complexes organométalliques pour la détection du plomb (II).	60
Références bibliographiques :	63

CHAPITRE II

SYNTHESE ET CARACTERISATION D'UN COMPLEXE DE PLATINE (II) A LIGANDS PHENYLBIPYRIDINE ET ACÉTYLURE DE DIPICOLYLANILINE. APPLICATION A LA DETECTION DE CATIONS METALLIQUES.	67
1. Introduction.	69

2. Inhibition de la luminescence et exemples de composés incorporant le motif DPA. ..	71
2.1. Transfert d'électron photoinduit.	71
2.2. Présentation du récepteur DPA.	73
3. Synthèse et caractérisation du complexe 5.	76
3.1 Synthèse du composé organique éthyldipicolylaniline 4.	78
3.2. Synthèse de $[C^N^N]PtCl$	83
3.3. Synthèse du complexe 5.	85
3.4. Caractérisation du complexe 5 par spectroscopie RMN 1H	87
4. Propriétés photophysiques du complexe 5.	88
4.1 Spectrométrie d'absorption.	88
4.2. Spectre d'émission du complexe 5.	90
5. Etude des propriétés complexantes du complexe 5.	91
5.1. Spectrométrie d'absorption.	92
5.2. Spectrométrie d'émission.	94
5.3. Discussion.	96
6. Conclusion.	98
Références bibliographiques :	99
Partie expérimentale.	101

CHAPITRE III

FONCTIONNALISATION DE COMPLEXES D'ACÉTYLURE DE PLATINE (II) CYCLOMETALLE PAR UNE PYRIDINE MACROCYCLIQUE. COMPLEXATION SELECTIVE DU PLOMB (II).	113
1. Introduction.	115
2. Généralités sur les pyridines macrocycliques.	117
2.1. Trois familles pyridines macrocycliques.	117
2.1.1. Type I : pyridines à macrocycles polyamines.	117
2.1.2. Type II : pyridines à macrocycles éther-amines.	118
2.1.3. Type III : pyridines à macrocycles éther-amides.	119
2.2. Effet <i>template</i>	122
3. Synthèse et caractérisation des composés organiques et des complexes 5 et 7.	123
3.1. Premières synthèses envisagées.	125
3.2 Synthèse des composés éthylnylpyridine 6 et éthylnylpyridine macrocyclique 4.	126
3.2.1 Synthèse de l'éthylnylpyridine macrocyclique 4.	126
3.2.2 Synthèse de la 4-éthylnylpyridine 6.	131
3.3. Synthèses des complexes 5 et 7.	132
3.3.1. Synthèse du complexe $[C^N^N]-Pt-C\equiv C-py$, 7.	132
3.3.2. Synthèse du complexe $[C^N^N]-Pt-C\equiv C-pymac$, 5.	132
3.4. Caractérisation des complexes 5 et 7.	133
4. Etudes photophysiques des complexes 5 et 7.	136
4.1. Spectre d'absorption.	136

4.3. Spectre d'émission.	138
5. Etude de la protonation des complexes 5 et 7.	140
6. Etude des propriétés complexantes des complexes 5 et 7.	141
6.1. A l'état fondamental.	141
6.2. A l'état excité.	143
6.3 Voltammétrie cyclique en présence de plomb (II).	144
6.4. Discussion.	146
7. Conclusion.	149
Références bibliographiques:	150
Partie expérimentale.	153

CHAPITRE IV

SYNTHESE ET PROPRIETES PHOTOPHYSIQUES DE COMPLEXES DE PLATINE CYCLOMETALLES A LIGAND ETHYNYLFALVONOL. APPLICATION A LA DETECTION DE SELS DE METAUX DE TRANSITION ET ALCALINO-TERREUX.	163
1. Introduction.	165
2. Présentation des flavonols.	167
3. Synthèse et caractérisation des complexes de platine à ligand éthynylflavonol.	175
3.1. Molécules cibles.	175
3.2. Synthèse des composés 4-éthynylflavonols 6a-d	176
3.3. Obtention des complexes 7a-d	181
3.3.1. Synthèse.	181
3.3.2. Caractérisation des complexes 7a-b par spectroscopie RMN.	183
3.3.2. Structures obtenues par diffractions des rayons X.	184
4. Propriétés photophysiques des complexes de Platine (II).	186
4.1. Spectres d'absorption.	186
4.2. Spectres d'émission.	188
5. Etude des propriétés complexantes des composés 7a-d.	191
5.1. Complexe [Pt]-C≡C-FLV-OMe (7a).	191
5.2. Complexe [Pt]-C≡C-FLV-OCH ₂ CH ₂ OMe (7b).	193
5.2.1 A l'état fondamental.	193
5.2.2. A l'état excité.	195
5.3. Complexes 7c et 7d	198
5.3.1. A l'état fondamental.	198
5.3.2. A l'état excité.	200
6. Conclusion.	201
Références bibliographiques:	203

Partie expérimentale.	205
-----------------------------------	------------

CHAPITRE V

SYNTHESE ET CARACTERISATION D'UN COMPLEXE DE PLATINE CYCLOMETALLE BINUCLEAIRE A LIGAND PONTE BIS(ETHYNYLFLAVONE). ETUDES DES INTERACTIONS INTRAMOLECULAIRES PAR LA COMPLEXATION DE CATIONS.	221
---	------------

1. introduction.	223
------------------------------	------------

2. Synthèse et caractérisation du complexe mononucléaire 9 et du complexe binucléaire	
--	--

11.	226
2.1. Synthèse des ligands acétyléniques 8 et 10.	227
2.1.2. Synthèse du composé 8.	227
2.1.1. Synthèse du composé 10.	229
2.2. Synthèse et caractérisation des complexes 9 et 11.	230
2.2.1. Synthèse.	230
2.2.2. Caractérisation de complexes 9 et 11.	231

3. Propriétés photophysiques des complexes 9 et 11.	234
---	------------

3.1. Spectre d'absorption.	234
3.2. Spectre d'émission.	238
3.3. Origine de l'émission dans le proche infrarouge du complexe 11.	238
3.3.1. Excimère et agrégat.	238
3.3.2. Complexe 11.	239

4. Etude de l'influence de la complexation de cations avec les complexes 9 et 11.	244
---	------------

4.1. Etude des propriétés complexantes du complexe de platine mononucléaire 9. .	244
4.1.1. A l'état fondamental.	244
4.1.2. A l'état excité.	245
4.2. Etude des propriétés complexantes du complexe de platine binucléaire 11.	246
4.2.1. A l'état fondamental.	246
4.2.2. A l'état excité.	247

5. Conclusion.	250
----------------------------	------------

Références bibliographiques:	251
--	------------

Partie expérimentale.	252
-----------------------------------	------------

CONCLUSION GENERALE	263
----------------------------------	------------

REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse ont été effectués au sein du laboratoire « organométalliques pour l'optique » de l'UMR-CNRS 6226 Sciences Chimiques de l'Université de Rennes 1. Je tiens à remercier tout d'abord mes directeurs de thèse Jean-Luc Fillaut et Véronique Guerchais, tout deux Directeurs de Recherche, pour m'avoir accueilli dans leur équipe. De par leurs qualités humaines et scientifiques, ils ont contribué au bon déroulement de ces trois années de recherche.

Les rapporteurs ont aussi toute ma gratitude, Raphaël Tripier de l'Université de Bretagne Occidentale et Hani Amouri de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris. Mes remerciements vont aussi à Abdou Boucekkine qui a accepté de présider le jury.

Je tiens à remercier les différents collaborateurs qui ont participé à la réussite de cette thèse, en commençant par J. A. Gareth Williams de l'Université de Durham (UK) de m'avoir accueilli par deux fois au sein de son laboratoire. Ses connaissances en photophysiques et sa disponibilité m'ont permis d'acquérir le savoir nécessaire à la compréhension des complexes étudiés au cours de cette thèse. Je remercie aussi le Professeur Henri Handel de l'Université de Bretagne Occidentale pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je remercie également tout les membres du CRMPO pour la qualité de leur travail d'analyse et ainsi que Sourisak Sinbandhit (s'il bande, dite...) pour la spectroscopie RMN.

Mes remerciements vont également aux permanents de l'équipe « organométalliques pour l'optique », Hubert Le Bozec, Directeur de Recherche, qui dirige l'équipe et Huriye Akdas-Kelig, Maître de conférences.

Je tiens à remercier aussi mes amis qui m'ont entouré au laboratoire Muriel Escadeillas (est-ce qu'il y a des liasses ?), Dr. Benoît Hansel (quand tu rotates, rote sous ta hotte), Marie Péliissier, Yves-Marie Hervault (l'anti baltringue), Lucie Ordronneau (abuse de la trouspinette), Dr. Vincent Aubert (élément perturbateur), ... J'espère avoir été d'aussi agréable compagnie pour eux qu'ils ont été pour moi. Et je leur souhaite à tous bon vent...

Enfin, je dédie ce travail à ma famille et à Amélie.

Liste des abréviations

Al	aliphatique
Ar	Aryle
bpy	bipyridine
[C [^] N [^] C]	ligand diphenylimine
[C [^] N [^] N]	ligand phényldiimine
dbbpy	4,4'-di(terbutyl)-2,2'-bipyridine
DFT	théorie de la densité fonctionnelle
DMF	diméthylformamide
ECS	électrode au colomel saturée
HOMO	orbitale moléculaire la plus haute occupée
ICT	transfert de charge intraligand
IL	transition intraligand
L'LCT	transfert de charge ligand-ligand
LUMO	orbitale moléculaire la plus basse vacante
MLCT	transfert de charge métal-ligand
[N [^] C [^] N]	ligand phényldiimine
[N [^] N]	ligand diimine
[N [^] N [^] N]	ligand triimine
OLED	diode électroluminescente organique
ONL	optique non linéaire
ph	phényle
phen	phénanthroline
ppm	partie par million
py	pyridine
RMN	résonance magnétique nucléaire
S _{0/1}	singulet
tpy	2,5-terpyridine
tbtpy	tributylterpyridine
T ₁	triplet
T.A	température ambiante
THF	tétrahydrofurane
UV	ultraviolet

INTRODUCTION GENERALE

L'étude des propriétés de luminescence de molécules et de matériaux moléculaires constitue un domaine de recherche en plein essor. Aujourd'hui, de nombreux matériaux utilisent la luminescence et font partie intégrante de notre environnement journalier. Nous les trouvons partout sous forme d'OLED pour les nouveaux écrans plats et l'éclairage, en métrologie, en imagerie... La luminescence consiste en une désactivation de molécules excitées, suite à un stimulus physique ou chimique, par émission de lumière vers un état énergétique moins élevé. Il existe une multitude de processus d'excitation, chimique ou thermique, pour provoquer la luminescence : A chaque type d'excitation correspond une dénomination particulière de la luminescence. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons à la photoluminescence, qui résulte du passage de molécules vers leur état excité par absorption de lumière. Les études de cette thèse ont porté sur les propriétés photophysiques de complexes de platine (II) cyclométallés associés à un motif de reconnaissance de cation.

La reconnaissance de composés chimiques fait partie intégrante de notre quotidien que ce soit pour les plaisirs gustatifs et olfactifs ou la mise en évidence d'éléments nuisibles à notre santé. L'utilisation d'êtres vivants, tel que le goûteur de Cléopâtre ou les chiens spécialisés dans la recherche d'explosifs, pour la mise en évidence de toxiques, d'éléments dangereux ou d'intérêts biologiques, présente des limites (coût, fatigabilité...). Par conséquent, la mise en oeuvre de « révélateurs », physiques ou chimiques, tend à se répandre. Pour notre part, nous avons privilégié une approche chimique reposant sur les concepts liés au développement de la chimie supramoléculaire. Cette approche, vers des systèmes aptes à la détection et la mise en évidence de substrat spécifique, met en jeu une unité de reconnaissance (récepteur) couplée à une unité de transduction. Cette dernière est chargée de transmettre l'information à l'opérateur par une modulation optique (colorimétrie, émission,...). Ce concept est un système « clef-serrure »¹ (Figure 1) où un récepteur est « pensé » pour être sélectif d'un substrat donné. Divers matériaux moléculaires ont été imaginés, qu'ils soient sous forme de film organique, cristal, molécule isolée, polymère,...

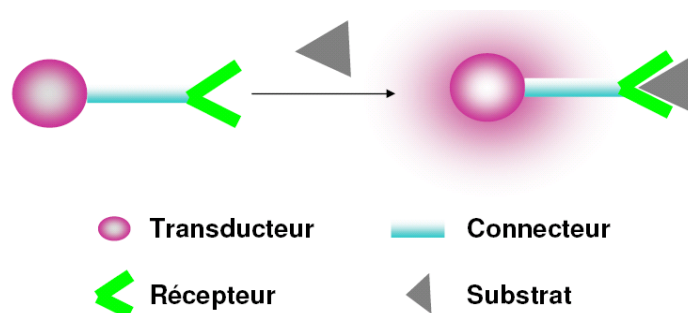


Figure 1 : Principe « clef-serrure ».

Une seconde approche est basée sur le modèle du système olfactif qui couple une multitude de cellules au travers du système nerveux chargé du recoupement des informations.² Les systèmes basés sur ce principe sont appelés « nez artificiel ». La sélectivité est atteinte par l'analyse des signaux qui sont individuellement non spécifiques d'un substrat mais dont l'ensemble est caractéristique de ce substrat.

Que l'on considère un système clef-serrure ou un modèle de type « nez-artificiel », il est nécessaire de développer des couples récepteur-transducteur présentant une bonne sensibilité permettant d'abaisser les seuils de détection. La luminescence est en adéquation avec cette nécessité puisqu'elle offre une haute sensibilité qui permet actuellement d'aller jusqu'à la détection d'un substrat isolé.

Le développement de sondes luminescentes a suscité un vif intérêt depuis une quinzaine d'années et tout particulièrement les travaux concernant l'imagerie médicale (e.g. traceurs luminescents) qui permettent une meilleure compréhension des processus biologiques et pathologiques. Le plus souvent, la détection se fait par l'intermédiaire d'une sonde luminescente qui a des interactions avec le substrat et dont le spectre de luminescence est différent, en absence (λ_1) et en présence (λ_2) du substrat. De nouveaux concepts sont également envisagés pour le développement de sondes moléculaires. Les plus prometteurs utilisent la sensibilité de différents phénomènes photophysiques tel que le transfert d'électron photoinduit (PET), le transfert de charge (CT), la dimérisation, la réaction à l'état excité, le transfert d'énergie... Certaines sondes luminescentes permettent de réaliser des dosages ratiométriques qui présentent comme avantage d'avoir un étalon interne généré par la coordination du substrat à la sonde moléculaire.

Dans le cas où la mise en évidence d'un substrat se fait dans une matrice présentant des composés fluorescents (e.g. le tryptophane en milieu cellulaire) en plus du substrat visé, il est intéressant de pouvoir s'affranchir de la fluorescence. Pour se faire, la luminescence en temps résolu est un outil puissant. L'application d'un délai approprié entre l'excitation de l'échantillon et la mesure du signal de luminescence permet de s'affranchir de l'auto fluorescence et de la diffraction de lumière, la source étant éteinte durant l'enregistrement du signal émis. Dans ce contexte, le développement de sondes moléculaires phosphorescentes est un enjeu important.

Fluorescence et phosphorescence se distinguent par les états excités à l'origine de l'émission. Dans le premier cas, on parle d'état excité singulet et d'en l'autre d'état excité triplet. Le premier paramètre les distinguant est la durée de vie d'émission. Elle se déduit de la mesure de l'intensité de la luminescence en fonction du temps. La phosphorescence, qui implique le passage d'un état singulet à un état triplet par inversion de spin, est retardé : le temps séparant l'excitation de l'émission est plus long que dans le cas de la fluorescence. Si le temps qui sépare l'irradiation de l'émission est inférieur à 1 μ s, on parle de fluorescence. Dans l'autre cas, il s'agit de phosphorescence. Le second paramètre distinguant la fluorescence de la phosphorescence est la sensibilité à l'oxygène. En effet, une molécule à un état d'excitation triplet au contact de l'oxygène subit une désactivation non radiative (pas d'émission de photons). Le dernier paramètre distinctif, entre la fluorescence et la phosphorescence, est le déplacement de Stokes, qui est plus grand dans le cas de la phosphorescence que dans le cas de la fluorescence, la phosphorescence résultant de la désactivation d'un état excité de plus basse énergie que la fluorescence.

Le passage de l'état singulet (fluorescence) à l'état triplet (phosphorescence) se fait par un croisement intersystème. Ce croisement intersystème est favorisé avec les complexes de métaux de transition tels que l'osmium (II), le ruthénium (II), l'iridium (III), le platine (II)... Ces ions de transition de la deuxième et de la troisième série ont un couplage spin-orbite fort favorisant le passage de l'état singulet vers l'état triplet.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la conception de complexes de platine (II) cyclométallés fonctionnels pour la reconnaissance moléculaire de cations. En effet, les complexes de platine (II) ouvrent de nouvelles perspectives de matériaux moléculaires pour l'optique présentant des activités en photonique (ONL[†])³ et des propriétés spectroscopiques et luminescentes pertinentes^{4,5}. L'apport de ligands appropriés permet d'exacerber ces qualités, ainsi les propriétés luminescentes du platine (II) ont-elles été exaltées par l'introduction de ligands à champ fort (liaison C-Pt). Les ligands les plus étudiés sont de type cyclométallé, incluant des cycles de types pyridine et phényle, et reflètent l'importance du positionnement de la liaison C-Pt, ainsi que l'influence des substituants portés par ces ligands cyclométallés. De plus, la luminescence basée sur l'état excité triplet de transfert de charge est reconnu pour être intense et d'une durée de vie longue. Au sein de cette famille de composés, les acétylures de platine (II) ont démontré avoir des propriétés phosphorescentes sensibles à l'environnement chimique immédiat. A titre d'exemple, le complexe **A** (Schéma 1) présente une phosphorescence dépendante du solvant.⁶ En effet, l'émission phosphorescente du complexe subit un déplacement hypsochrome entre le *n*-hexane et le dichlorométhane ($\Delta(\lambda_{em}) = -30$ nm), accompagnée par une très forte variation des durées de vie (de 1,1 μ s à 46,9 μ s). Ceci traduit un basculement de l'état excité triplet du transfert de charge métal vers le ligand bipyridine (³MLCT) vers l'état excité triplet les transitions intraligand (³IL). De plus, l'utilisation de complexes de platine (II) en tant que sondes moléculaires pour la détection de cations alcalins et alcalino-terreux, semble être pertinente. Des exemples seront présentés au cours du premier chapitre.

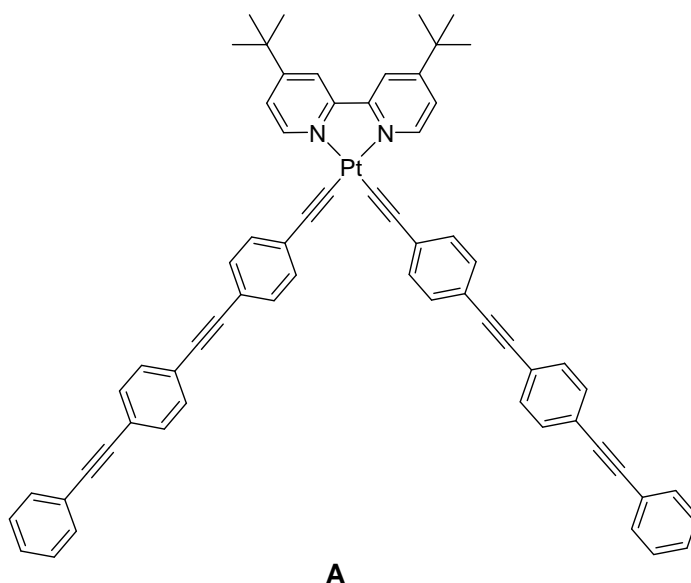


Schéma 1 : complexe A.

[†] ONL : optique non linéaire.

La pollution par les métaux lourds[‡] représente un risque important de santé publique en raison des pathologies variées que peuvent engendrer ces éléments. L'exposition aux métaux lourds prend en effet deux formes : l'inhalation de particules, et l'ingestion, directe (de poussières) ou par l'intermédiaire d'aliments contaminés. Il est essentiel de disposer de moyens de mise en évidence des métaux lourds en faible quantité.⁷

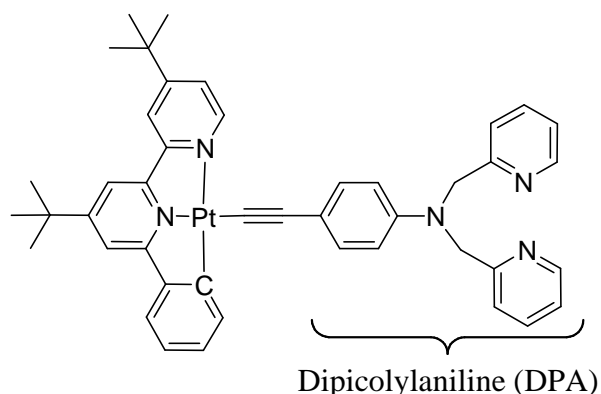
Dans le cadre de cette thèse, nous avons envisagé la conception de nouveaux complexes cyclométallés de platine (II), présentant un co-ligand acétylure fonctionnel porteur d'un site de reconnaissance moléculaire adapté à la coordination de cations métalliques (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ...). Par l'association d'une sonde phosphorescente sensible à son environnement et d'un récepteur spécifique à un cation ciblé, nous nous sommes intéressés à l'étude des effets de la coordination des cations métalliques sur les propriétés d'absorption et d'émission de ces composés. Nos travaux concernent l'étude de la sélectivité des récepteurs successivement dipicolylaniline, pyridine macrocyclique et une série de dérivés flavonoïdes ; notre intérêt s'est plus particulièrement porté sur la compréhension des modifications de propriétés optiques observées et des processus photochimiques mis en jeu.

Un premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur les acétylures de platine (II), ainsi que quelques exemples de différentes molécules luminescentes, organiques et organométalliques, pour la détection de plomb (II). Ce chapitre, sans être exhaustif, permet de mettre en avant les caractéristiques optiques propres aux complexes cyclométallés de platine (II) et l'apport spécifique de leur association à des co-ligands acétylures. Il permet également de souligner quelques principes d'application de tels complexes à la détection de cations alcalins.

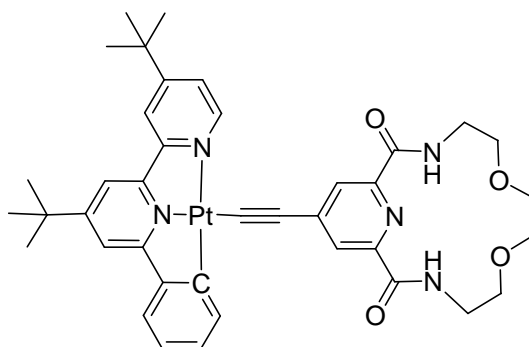
Les chapitres suivants sont consacrés aux développements de sondes phosphorescentes pour la détection de cation de métaux de transition. Notre choix s'est porté sur une famille de complexes de platine (II) où le ligand cyclométallé est un phénylbipyridine ($[C^N^N]$). Nous avons choisis le ligand acétylénique en nous appuyant sur des composés organiques connus ou présumés se coordonner aux métaux de transition.

[‡] métaux lourds : métaux dont la masse volumique est supérieure à 5-6 g.cm³.

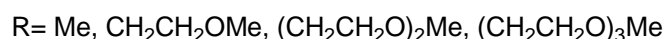
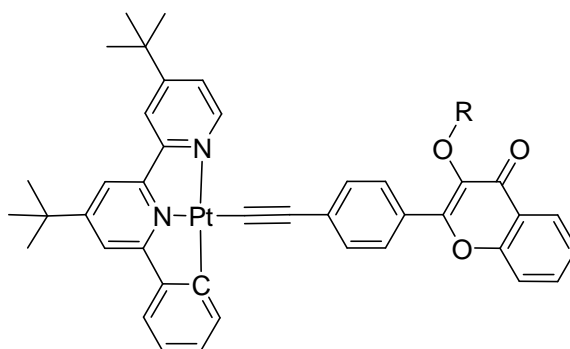
Le premier exemple, décrit dans le chapitre II, concerne l'utilisation d'un récepteur, de type dipicolylaniline. Ce récepteur est capable de complexer des cations métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} ...) au moyen de trois sites de coordination (trois atomes d'azote : pyridines et amine). De plus, il présente les caractéristiques propres à s'inscrire dans des processus d'inhibition d'émission par transfert de charge intramoléculaire ou par transfert d'électron, processus pouvant être inhibés lors de la complexation d'un cation.



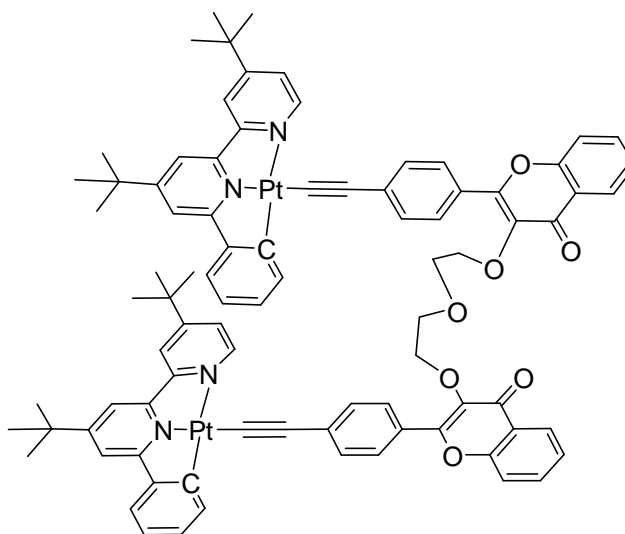
L'approche développée dans le chapitre III relève du choix de développer un récepteur sélectif aux ions plomb (II). Il s'agit d'une pyridine macrocyclique (Pymac). Les ions plomb (II) devraient être coordonnés par l'atome d'azote de la pyridine, le macrocycle agissant au travers d'un effet de taille. La complexation du plomb (II) perturbe efficacement les propriétés d'absorption et d'émission, en mettant en jeu un processus inédit. Nous proposons un inversement de sens du transfert de charge, du métal vers le ligand phénylpyridine dans le complexe libre, à un transfert de charge du métal vers le ligand acétylénique.



Les deux derniers chapitres portent sur l'association des sondes phosphorescentes $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]Pt^{\sim}$ et de dérivés flavonoïdes. L'originalité de cette approche réside en le fait que les récepteurs, dérivés flavonoïdes, sont potentiellement fluorescents. Ce rôle dual du récepteur sera illustré au travers le chapitre IV. Nous verrons que ce récepteur apportera à la fois une bonne sélectivité au plomb (II) et une réponse émissive, à laquelle le centre métallique interfère différemment en absence et en présence de cation. Il en résulte un basculement d'émission de la phosphorescence vers la fluorescence, avec modifications des durées de vie et des longueurs d'ondes d'émission.



Le dernier chapitre est consacré à une approche originale liée à la possibilité de formation d'interactions Pt--Pt au sein de composés bimétalliques. Nous avons envisagé de contrôler ces interactions au moyen de la coordination de cations métalliques. Les modifications des propriétés d'émission des complexes lorsque les interactions métal-métal existent ou non, permettraient le diagnostic de la présence ou de l'absence des cations métalliques. Nous présenterons nos premiers résultats concernant cette approche au cours du dernier chapitre.



Références bibliographiques :

- (1) Lehn, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 89.
- (2) Ellis, A. B.; Walt, D. R. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2477-2478.
- (3) Batema, G. D.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Walree, C. A.; Donegá, C. d. M.; Meijerink, A.; Havenith, R. W. A.; Pérez-Moreno, J.; Clays, K.; Büchel, M.; Dijken, A. v.; Bryce, D. L.; van Klink, G. P. M.; Koten, G. v. *Organometallics* **2008**, 27, 1690-1701.
- (4) Chan, C.-W.; Cheng, L.-K.; Che, C.-M. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 132, 87-97.
- (5) Paw, W.; Cummings, S. D.; Mansour, M. A.; Connick, W. B.; Geiger, D. K.; Eisenberg, R. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 125-150.
- (6) Goeb, S.; Rachford, A. A.; Castellano, F. N. *Chem. Comm.* **2008**, 814-816.
- (7) Miquel, M. G. *Rapport d'information n° 261 du Sénat*, **2001**.

CHAPITRE I :
INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE A : Les acétylures de platine (II)

1. Introduction.

La très forte sensibilité des méthodes analytiques basées sur les phénomènes de luminescence a conduit au développement de nombreux marqueurs fluorescents pour l'analyse et l'imagerie biologique. Les développements actuels tendent vers l'utilisation de luminophores présentant un temps de vie de luminescence long couplé à la détection du signal en temps résolu. Les principes fondamentaux de la luminescence seront rapidement décrits. Puis, je décrirai les complexes de platine (II) à ligand acétylure de manière non-exhaustive.

Une molécule portée à l'état excité après absorption d'un photon, revient à son état fondamental par divers processus de désactivation (Figure 1). Ces voies de désactivation de l'état excité sont possibles si elles ont une échelle de temps comparable à la durée de vie de la molécule à l'état excité. Un certain nombre de processus à l'état excité peuvent donner lieu à de la fluorescence (formation d'excimère ou d'exciplexe, transfert d'énergie...), mais ils sont à distinguer de la fluorescence dite « primaire ». Les caractéristiques de l'émission de fluorescence peuvent être modifiées (spectre, rendement quantique et durée de vie), ce qui peut apporter une information sur l'environnement de la molécule qui joue un rôle de sonde.¹

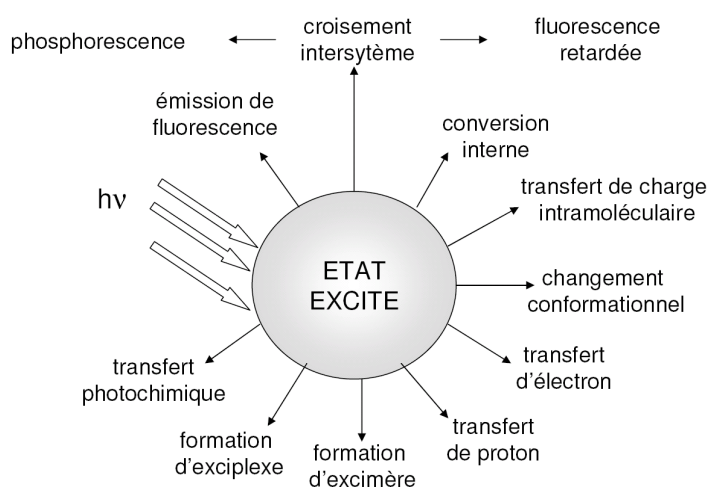


Figure 1 : Processus de désactivation de l'état excité.

Après absorption d'un photon par une molécule et passage de S_0 à S_1 , le retour à l'état fondamental S_0 de la molécule peut s'effectuer de différentes façons comme le montre le diagramme de Jablonski (Figure 2) qui permet de distinguer les transitions non radiatives et des désexcitations radiatives. Les transitions radiatives $S_1 \rightarrow S_0$ correspondent à une émission fluorescente caractérisée par la longueur d'onde d'émission, le déplacement de Stokes et la durée de vie qui est de l'ordre de la ns. L'introduction d'un cation d'un métal de la deuxième ou troisième ligne permet d'avoir accès à l'état triplet (T_1) par couplage spin-orbite. Lors de l'excitation d'une molécule par absorption de photon, la molécule passe de l'état S_0 à S_1 . A

partir de cet état S_1 , un couplage spin-orbite permet d'atteindre l'état triplet T_1 de plus basse énergie. La transition radiative $T_1 \rightarrow S_0$ est responsable de la phosphorescence et est caractérisée par une longueur d'onde d'émission, un déplacement de Stokes plus important que la fluorescence et une durée de vie de l'ordre de la μs .

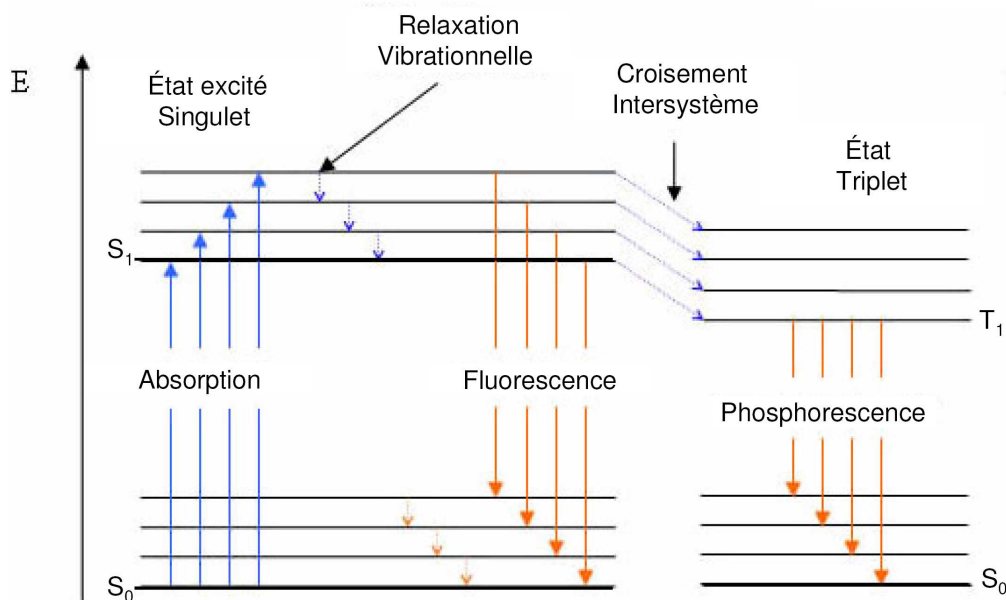


Figure 2 : Diagramme de Pérrin-Jablonski.

La durée de vie de phosphorescence, du fait de la nécessité d'un changement de spin de l'électron entre autres, est plus longue que celui de la fluorescence. Ce dernier point retient notre attention. Il est intéressant pour la détection d'avoir un système qui « émet » le plus longtemps possible ($\sim 1 \mu s$ pour la phosphorescence et $\sim 10 ns$ pour la fluorescence) en vue de travailler dans des matrices naturelles riches en molécules organiques fluorescentes. En effet, nous avons $\tau_{\text{phospho}} > \tau_{\text{fluor}}$, cela permet de s'affranchir des « pollutions » visuelles des molécules fluorescentes.

A ce titre, les propriétés en photoluminescence des complexes de métaux de transition, et en particulier les propriétés photophysiques et photochimiques des complexes de platine à plan carré font l'objet de nombreuses recherches en raison des multiples applications qui en découlent.²⁻⁵ Parmi celles-ci, les propriétés de photoluminescences des complexes de platine sont particulièrement étudiées et ont permis de donner lieu à des applications en tant que sondes émissives pour l'ADN^{5,6} ou pour la détection d'oxygène singulet⁷.

Afin de mieux appréhender les propriétés de luminescence de ces complexes, il est important de décrire l'environnement immédiat du platine et la géométrie des complexes. La structure électronique de l'état fondamental pourra être identifiée, ainsi que les premiers états excités résultant des différentes excitations électroniques pouvant se produire dans les

complexes : transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT), transfert de charge interligand (L'LCT) ou transition intraligand (IL). Ce sera l'objet d'une première partie de ce chapitre. Je présenterai les trois grandes familles d'acétylures de platine (II) : $[N^{\wedge}N]Pt-(C\equiv C-R)_2$, $[N^{\wedge}N^{\wedge}N]Pt-C\equiv C-R^+$ et $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]Pt-C\equiv C-R$. Avant d'introduire leur application en tant que sonde moléculaire pour la détection de cations de métaux et d'alcalino-terreux, je présenterai les interactions Pt--Pt consécutives de la planéité des complexes de platine.

Il faut noter qu'une famille importante de complexes de platine ne sera pas décrits dans ce chapitre : $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]Pt-R$. Ces complexes ont été développés par Gareth Williams et ont un champ étendu d'application, tel qu'en ONL⁸ et dans les OLED^{9,10}.

2. Les complexes de platine (II).

Les complexes phosphorescents que nous étudierons dans le cadre de cette thèse sont des complexes de platine (II) de configuration électronique d^8 . En s'intéressant à un diagramme simplifié des orbitales d'un complexe de platine (II), on remarque que la géométrie adoptée par le complexe est de type plan carré autour du métal (Figure 3). Cette géométrie provoque l'éclatement des orbitales avec une orbitale inoccupée de haute énergie ($d_{x^2-y^2}$) et les quatre autres orbitales (d_{xy} , d_{z^2} , d_{xz} et d_{yz}) sont stabilisées. L'ordre énergétique de ces quatre dernières orbitales dépend directement du type de ligand (nombre de liaisons σ et conjugaison π des ligands...).

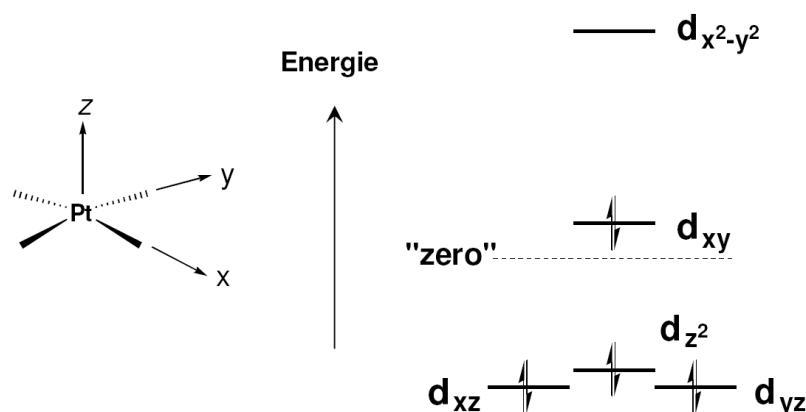


Figure 3 : Diagramme simplifié de l'éclatement des orbitales d du platine (II).

En l'absence de ligands aromatiques, l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ est fortement anti-liante et si elle est peuplée par absorption de lumière, le complexe subit de très fortes distorsions à l'état excité et les longueurs des liaisons platine – ligand sont affectées. En effet, on remarque que le minimum d'énergie pour l'état excité d-d est fortement déplacé par rapport au minimum de l'état fondamental (Figure 4 gauche). Ceci n'est pas favorable à l'observation d'émission de l'état excité, puisqu'il existe un niveau isoénergétique permettant la conversion d'énergie interne par des voies non radiatives. De plus, la constante des transitions non radiatives (k_{nr}) est importante, alors que la constante des transitions radiatives (k_r) est faible pour les transitions d-d interdites par les règles de sélection de Laporte.¹¹

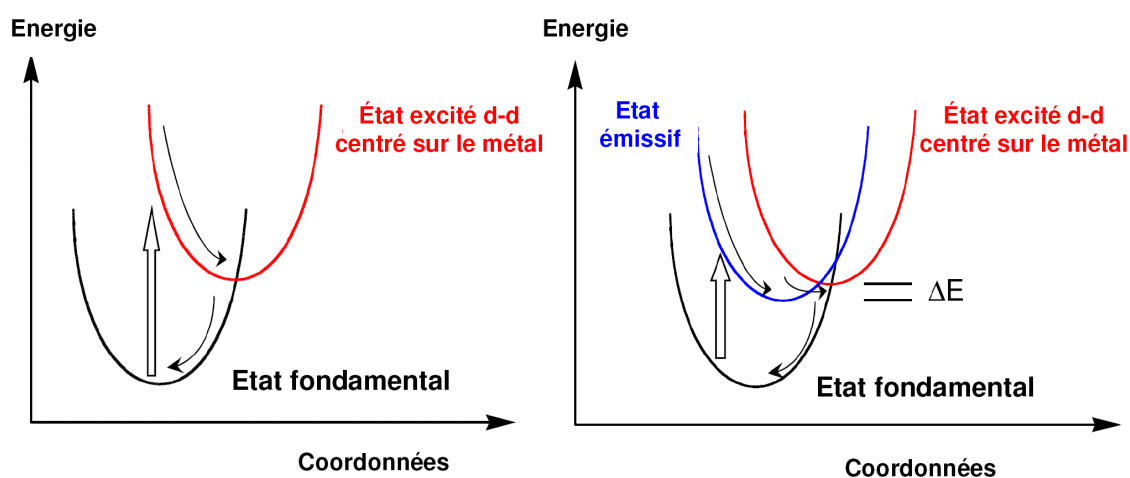


Figure 4 : Illustration du déplacement des puits d'énergie potentielle pour l'état excité d-d d'un complexe de platine d^8 , formés par le peuplement de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ des états excités ; gauche : sans effet de ligands à champ fort ; droite : avec effet de ligands à champ fort.

L'introduction de ligands aromatiques autour du platine (II) permet d'atteindre de nouveaux états excités attribués aux transitions centrées sur le ligand ($\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$) et des transferts de charges du métal vers le ligand (MLCT, $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{L})$). Dans la plupart des complexes, l'énergie de ces états excités est plus basse que celle de l'état excité d-d (Figure 4 droite). Toutefois, l'état excité d-d peut toujours être accessible et avoir un effet délétère sur la luminescence des complexes. Les propriétés émissives des complexes sont directement liées à l'écart énergétique (ΔE) entre l'état excité d-d et les autres états excités (LC et MLCT).

A partir des années 1980, ont été décrits les premiers complexes de platine (II) d^8 à géométrie plan carré luminescents en solution et à température ambiante.¹²⁻¹⁵ Il apparaît que pour l'obtention de complexes fortement luminescents à température ambiante, il est nécessaire d'introduire des ligands présentant des états excités de basse énergie et/ou capables de donner des électrons ou ayant un pouvoir inductif donneur. Ainsi nous pouvons citer le cas des complexes **1**¹⁶ et **2**¹⁷ (Figure 1). Le complexe **1** n'a pas de ligand à champ fort et il est non émissif à température ambiante en solution, tandis que le complexe **2**, possédant un ligand cyclométallé, est phosphorescent à température ambiante en solution (DMF, 293 K, 495 nm, $\tau = 4 \mu\text{s}$, $\phi = 0,012$).

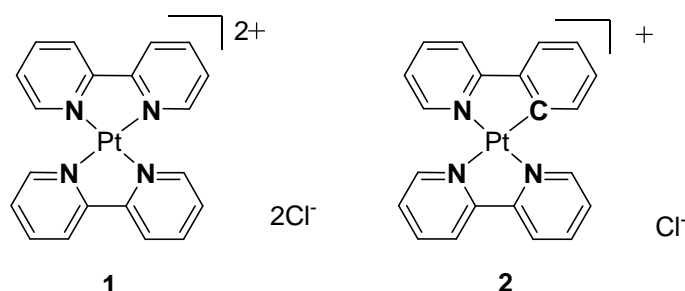


Figure 5 : complexes **1** et **2**.

En effet, les ligands à champs forts permettent d'augmenter l'énergie des transitions $d-d$ ($\uparrow\Delta E$) et de favoriser les transitions radiatives. Les ligands cyclométallés, comme la 2-phénylpyridine et leurs analogues, permettent cette augmentation du fait de la présence de la liaison métal-carbone. Par exemple, les complexes **3**¹⁸ et **2a,b**¹⁷ sont phosphorescents à température ambiante, respectivement dans l'hexane et le diméthylformamide (DMF) (Schéma 1). La luminescence de ces complexes a été attribuée à l'état triplet du transfert de charge du métal vers le ligand phénylpyridine ($^3\text{MLCT}$).

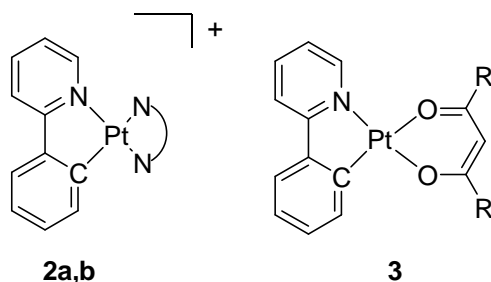


Schéma 1 : **2** : a, $N^{\wedge}N$ = bpy ou b, phen; **3** : R = Me ou *t*-Bu.

La nature de l'émission, généralement située dans le rouge, est dépendante des substituants des ligands et aussi de la nature du ligand cyclométallé : $N^{\wedge}N^{\wedge}C$, $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ et $C^{\wedge}N^{\wedge}C$.¹⁹⁻²¹ Un grand nombre de travaux consiste à des modifications des ligands cyclométallés afin de modifier les propriétés émissives des complexes.

3. Les acétylures de platine (II).

L'introduction de ligands acétylures permet de modifier les propriétés émissives des complexes de platine (II). Un des intérêts reconnus d'introduire des ligands à champs fort, comme les acétylures, est d'augmenter l'énergie de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ pour la rendre inaccessible et favoriser ainsi les transitions radiatives en solution et à température ambiante. Par exemple, Lu *et al.* ont publié une série de complexes de type $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]Pt-(C\equiv C)_nR$ ($C^{\wedge}N^{\wedge}N$ = aryl-2,2'-bipyridine) qui montrent l'influence du pont éthyne sur la nature des états excités et des propriétés de luminescences qui y sont liés.²² En effet, il a été montré par Castellano *et al.*, avec les acétylures de platine (II), que la HOMO avait une contribution des électrons d du métal et des électrons des orbitales π de l'acétylures, tandis que la LUMO est principalement centrée sur le ligand polypyridine.²³ L'état excité de plus basse énergie est basée sur la transition HOMO \rightarrow LUMO, ce qui est concordant avec un transfert de charge de type MLCT, mais il existe une contribution de transfert de charge interligand, L'LCT (avec $L' = C\equiv C-$).

3.1 Complexes : $[N^{\wedge}N]Pt-(C\equiv C-R)_2$.

Che *et al.* ont décrit le premier exemple de complexes de platine à ligands phénanthroline (phen) et bis(phénylacétylure) (**4**, Figure 6).⁴ Ils attribuent l'émission observée ($\lambda_{em} = 578$ nm, $\tau = 2100$ ns, CH_2Cl_2 , 298 K) à l'état triplet du transfert de charge du métal vers le ligand phénanthroline ($^3[d\pi(Pt) \rightarrow \pi^*(phen)]$).

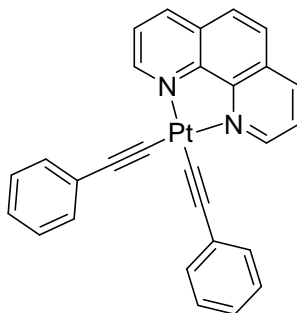


Figure 6 : complexe 4.

Eisenberg *et al.* ont synthétisé une série de complexes de platine (II) à ligands di-*tert*-butyl-bipyridine (dbbpy) et bis(arylacétylure) en faisant varier les substituants du co-ligand ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{R}$), afin de mieux comprendre la nature de l'émission (Figure 7 et Tableau 1).²⁴ Les complexes obtenus présentent une émission dans le rouge (570-640 nm) et des durées de vie longues caractéristiques de la phosphorescence. A travers ces séries, les auteurs constatent que le maximum de la longueur d'onde d'émission est déplacé vers les plus basses énergies en même temps qu'augmente le caractère électro-attracteur du substituant (**4-8**) porté par la phénanthroline ou le caractère électrodonneur du ligand acétylénique (**9-13**). Ce comportement est en accord avec une orbitale HOMO centrée sur le métal et une orbitale LUMO centrée principalement sur le ligand diimine. Ceci confirme l'attribution de Che *et al.* sur la nature de l'état excité responsable de l'émission, qui est l'état triplet de transfert de charge métal-ligand ($^3\text{MLCT}$). Ces complexes ont une émission dépendante de la concentration. En effet, la planéité des complexes permet l'interaction entre les molécules en solution, conduisant soit à une inhibition de la luminescence soit à la formation d'agrégats ou d'excimères provoquant une émission dans le proche infrarouge.

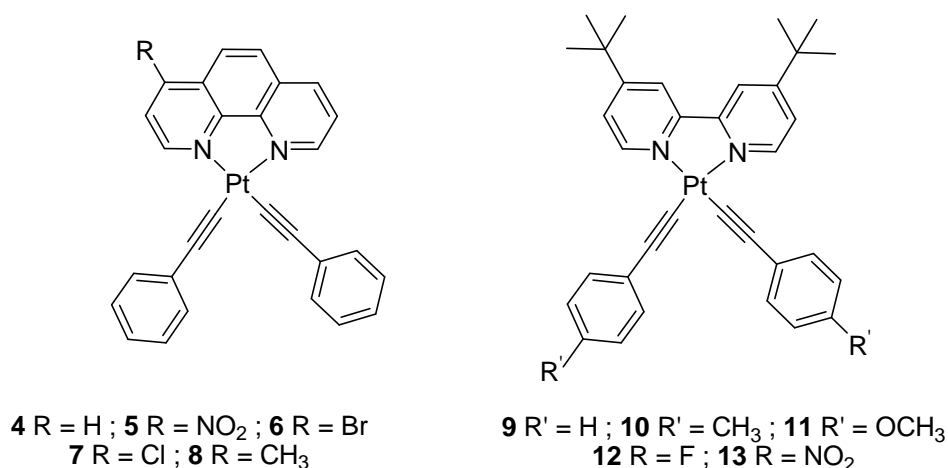


Figure 7 : Complexes 4-13.

complexes	λ_{abs} (nm) [ϵ , L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹]	λ_{em} (nm)	ϕ_{em}	τ (ns)
Pt(NO ₂ phen)(C≡C-C ₆ H ₅) ₂ (5)	397 [5 000]	582	0,003	~400
Pt(Brphen)(C≡C-C ₆ H ₅) ₂ (6)	395 [8 000]	605	0,036	366
Pt(Clphen)(C≡C-C ₆ H ₅) ₂ (7)	397 [7 200]	605	0,040	390
Pt(CH ₃ phen)(C≡C-C ₆ H ₅) ₂ (8)	396 [7 600]	575	0,098	972
Pt(phen)(C≡C-C ₆ H ₅) ₂ (4) ⁴	399 [8 000]	578	0,09	2100
Pt(dbbpy)(C≡C-C ₆ H ₅) ₂ (9)	386 [7 900]	570	0,11	691
Pt(dbbpy)(C≡C-C ₆ H ₄ -4-CH ₃) ₂ (10)	389 [8 200]	592	0,07	440
Pt(dbbpy)(C≡C-C ₆ H ₄ -4-OCH ₃) ₂ (11)	393 [6 600]	640	0,002	14
Pt(dbbpy)(C≡C-C ₆ H ₄ -4-F) ₂ (12)	385 [7 500]	570	0,14	663
Pt(dbbpy)(C≡C-C ₆ H ₄ -4-NO ₂) ₂ (13)	371 [38 100]	570	0,04	4500

Tableau 1 : Maximum d'absorption et d'émission, rendements quantiques et durées de vie dans l'acétonitrile à température ambiante.²⁴

Ces observations ont pu être étendues aux autres complexes à ligand bipyridine et arylacétylure qui présentent les mêmes variations des propriétés photophysiques en fonction de l'influence électronique des substituants.^{25,26}

Des complexes possédant des substituants non aromatiques de type éthynylalkyle et éthynylsilyle ont été étudiés. De la même manière que les complexes ayant des ligands acétyléniques à substituant aromatique, les propriétés d'émission (CH₂Cl₂, 298 K) dépendent du pouvoir inductif donneur (CH₃) ou attracteur (Si(CH₃)₃) du substituant de l'acétylénique. L'émission est déplacée vers les plus hautes énergies entre le complexe **14** (557 nm) et le complexe **15** (526 nm) (Schéma 1).²⁷ Il est à remarquer que les dérivés silylés sont de rares exemples de complexes de platine ayant une émission verte.

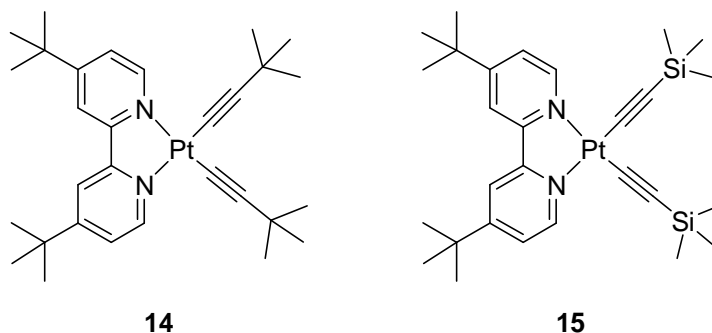


Schéma 2 : Pt(dbbpy)(C≡C-*t*-Bu)₂ **14 et Pt(dbbpy)(C≡C-SiMe₃)₂ **15**.**

Une rigidification du système et une augmentation de la conjugaison permet une amélioration importante des propriétés photophysiques en termes de rendement quantique d'émission, comme il est observé avec le complexe **16** ($^3\text{MLCT}$, $\lambda_{\text{em}} = 562 \text{ nm}$, $\phi_{\text{em}} = 0,52$, $\tau = 2\,560 \text{ ns}$) (Schéma 3).²⁸

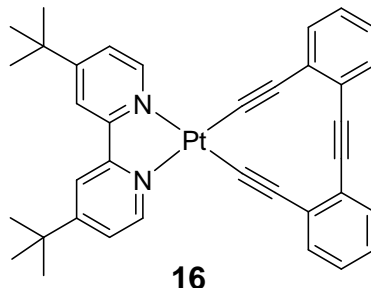


Schéma 3 : Complexe de platine à ligand *t*-butyl-bipyridine et 2-2' diacétylure-tolane (**16**).

Castellano *et al.* ont étudié des complexes dont l'émission n'est plus attribuée à l'état $^3\text{MLCT}$ mais aux transitions $^3\pi-\pi^*$. Ceci a été observé pour des complexes à ligand bipyridine et dont le ligand acétylénique incorpore un substituant fortement aromatique comme un pérylène, un anthracène et un pyrène **17** (Schéma 4).²³

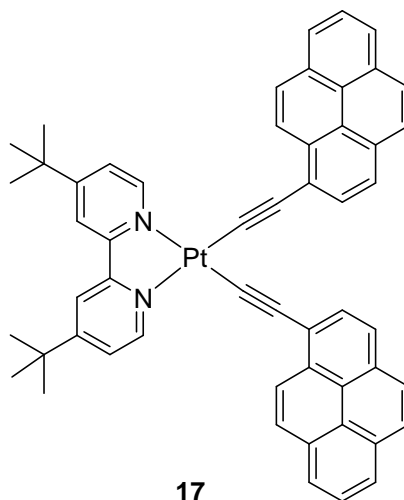


Schéma 4 : Complexe de platine à ligand *t*-butyl-bipyridine et bisacétylure-pyrène.

Le spectre d'absorption (CH_2Cl_2 , 298 K) de **17** montre des bandes intenses de haute énergie (entre 350 nm et 410 nm) attribuées aux transitions $\pi-\pi^*$ du pyrène et une bande large beaucoup moins intense et de plus basse énergie (entre 410 nm et 535 nm) attribuée au transfert de charge du platine vers le ligand diimine ($d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{dbbpy})$). Étonnamment, l'excitation à 480 nm du complexe **17** conduit à une émission dont la durée de vie est excessivement longue : 48,5 μs . Cette émission phosphorescente structurée est attribuée à l'état triplet des transitions intraligands $\pi-\pi^*$ du substituant fortement aromatique et de plus

basse énergie (660 nm, 720 nm, 730 nm) (pour comparaison : $^3\text{MLCT}$ ($\text{Pt}(\text{dbbpy})(-\text{C}\equiv\text{CPh})_2$, $\lambda_{\text{em}} = 550$ nm, CH_2Cl_2 , 298 K). La présence du centre métallique autorise le croisement intersystème et favorise l'émission de l'état triplet du substituant fortement aromatique, ce qui n'est pas observée pour le système purement organique en solution et à température ambiante.

Le groupe de Ziessel a étudié le transfert d'énergie entre le platine bipyridine et le ruthénium trisbipyridine.²⁹ En irradiant le complexe hétéro-polymétallique dans la bande d'absorption correspondant au transfert de charge MLCT du platine ($\lambda_{\text{abs}} = 454$ nm), ils observent une émission caractéristique du ruthénium trisbipyridine (612 nm). Ceci s'explique par l'existence d'un transfert d'énergie du platine vers le ruthénium. Les mêmes auteurs ont décrit récemment une triade (**18**) $\text{Pt(II)-Ru(II)-Os(II)}$ (Figure 8 gauche), où il existe un transfert d'énergie ($\text{Pt} \rightarrow \text{Ru} \rightarrow \text{Os}$) lorsque le complexe est irradié dans la bande d'absorption correspondant au transfert de charge MLCT du platine.³⁰ Dans ce cas, l'émission observée est caractéristique de l'osmium tris(bipyridine). En effet, l'osmium tris(bipyridine) amenant à un état excité de plus basse énergie, d'une part, et d'autre part la vitesse du transfert d'énergie ($K_{\text{Pt} \rightarrow \text{Os}}$) étant supérieure à celle du complexe de ruthénium ($K_{\text{Pt} \rightarrow \text{Ru}}$), le principal transfert d'énergie a donc lieu entre le platine et l'osmium (Figure 8 droite).

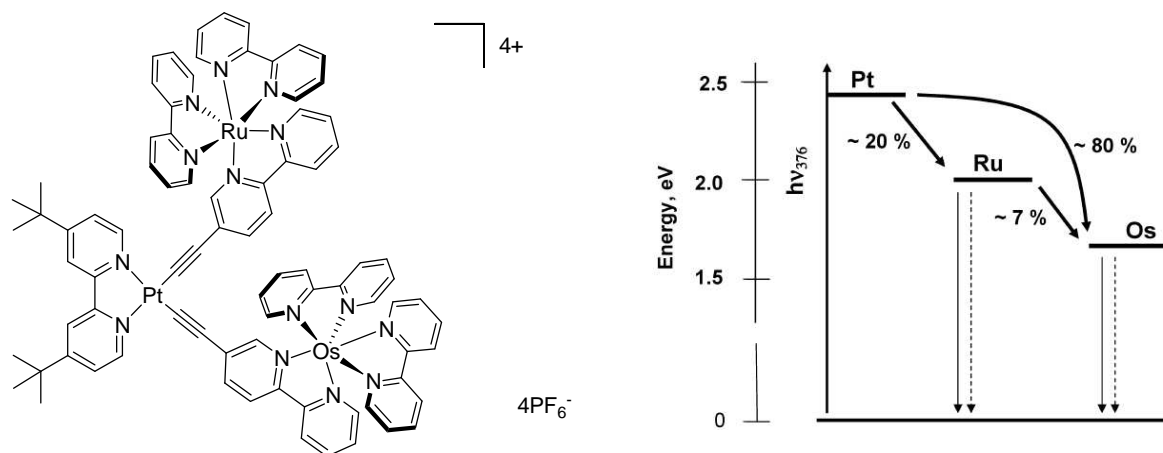


Figure 8 : Gauche : complexe **18** ; droite : diagramme illustrant les transferts d'énergie à l'état excité après irradiation à 376 nm ($d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{N}^{\wedge}\text{N})$) et les transitions radiatives (\longrightarrow) et non radiatives (\rightarrow).

3.2. Complexes $[\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^+$.

Le complexe de platine à ligand terpyridine (tpy) et chlorure $[\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{PtCl}^+$ (Schéma 5) est connu depuis les années 1930,³¹ et ses dérivés ont été étudiés comme intercalateur pour l'ADN.³² L'introduction d'un ligand terdentate est avantageuse pour la rigidité apportée au système, *a contrario* des ligands bidentates (e.g. bpy) dont l'état excité d-d donne lieu à de très fortes distorsions nuisibles aux désexcitations radiatives. Le complexe $[\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{PtCl}^+\text{X}^-$ a une couleur à l'état solide et en solution dépendante du contre anion (ClO_4^- (rouge), Cl^- (orange) et PF_6^- (jaune)).³³ Par contre, quelque soit le contre anion, le complexe $[\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{PtCl}^+\text{X}^-$ est non émissif en solution et à température ambiante du fait des ligands à champ faibles qui favorisent l'état excité non radiatif d-d.^{33,34} Le spectre d'absorption des sels de $[\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{PtCl}^+$ en solution présente plusieurs bandes. Dans l'UV ($< 350 \text{ nm}$), de fortes bandes d'absorption sont attribuées aux transitions intraligands $\pi-\pi^*$ (IL) et dans le visible ($350 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$) des bandes d'absorption beaucoup moins intenses sont observées et attribuées au transfert de charge métal-ligand (MLCT). A basse température dans un verre organique, les sels de $[\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{PtCl}^+$ montrent une émission structurée ($\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} = 465 \text{ nm}$) avec une progression vibronique de $\Delta\nu = 1400 \text{ cm}^{-1}$. Cette émission est attribuée à l'état triplet des transitions intraligands (^3IL).

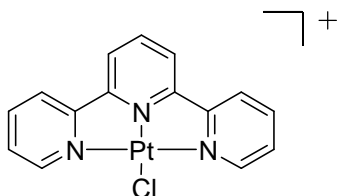


Schéma 5 : Complexe $[\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{PtCl}^+$.

L'introduction d'un ligand acétylure à champ fort, permet de baisser l'énergie du transfert de charge du métal vers le ligand terpyridine (tpy) tout en élevant celle correspondant aux transitions d-d. Ainsi, la désactivation de l'état excité devrait favoriser les processus radiatifs plutôt que ceux non radiatifs. En effet, de nombreux auteurs ont publié des exemples de complexes de platine (II) à ligand acétylure luminescents en solution et à température ambiante avec de très bons rendements quantiques.

Bien que ces complexes soient proches des dérivés à ligand bipyridine, ils se distinguent par la contribution du transfert de charge interligand ($\pi(\text{C}\equiv\text{C}) \rightarrow \pi^*([\text{N}^+\text{N}^+\text{N}])$) à l'état excité de plus basse énergie. En effet, Castellano *et al.* l'ont montré dans une étude comparative entre des complexes de platine à ligand bipyridine et leurs homologues à ligand terpyridine, dont le ou les ligands acétylures sont identiques (Schéma 6).²³

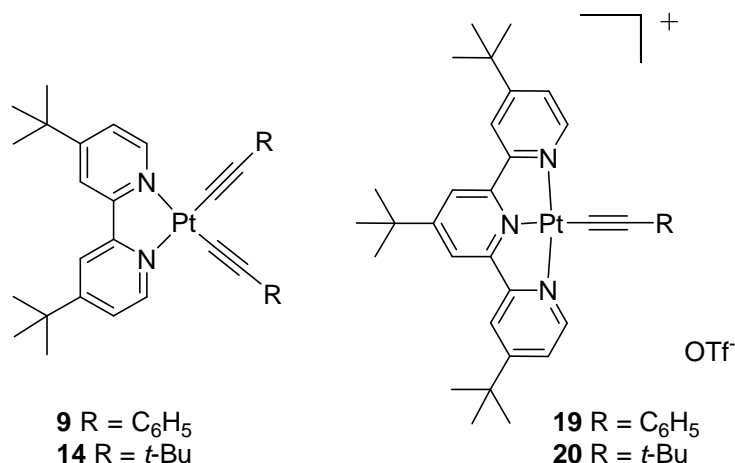


Schéma 6 : Complexes 9, 14, 19 et 20.

Les quatre complexes ont des ligands acétylures identiques deux à deux et il n'est pas attendu de fortes différences sur les spectres d'absorption au sein d'une même série dbbpy ou tbtpy. Ce qui est en effet le cas pour les complexes **9** et **14** (Figure 9 gauche). En revanche, le spectre d'absorption du complexe **19** présente une bande d'absorption de basse énergie plus large que le complexe **20** (Figure 9 droite). L'élargissement vers les basses énergies du spectre d'absorption du complexe **19** est due à la participation des électrons π du fragment $(-\text{C}\equiv\text{C}-)$ à la HOMO, conduisant à un transfert de charge interligand L'LCT ($\text{L} = \text{tpy}$ et $\text{L}' = \sim\text{C}\equiv\text{C}-$). L'état excité de plus basse énergie est un mélange de MLCT/L'LCT. Ces exemples soulignent la participation de l'acétylure à la HOMO, qui est fonction du type de complexe considéré.

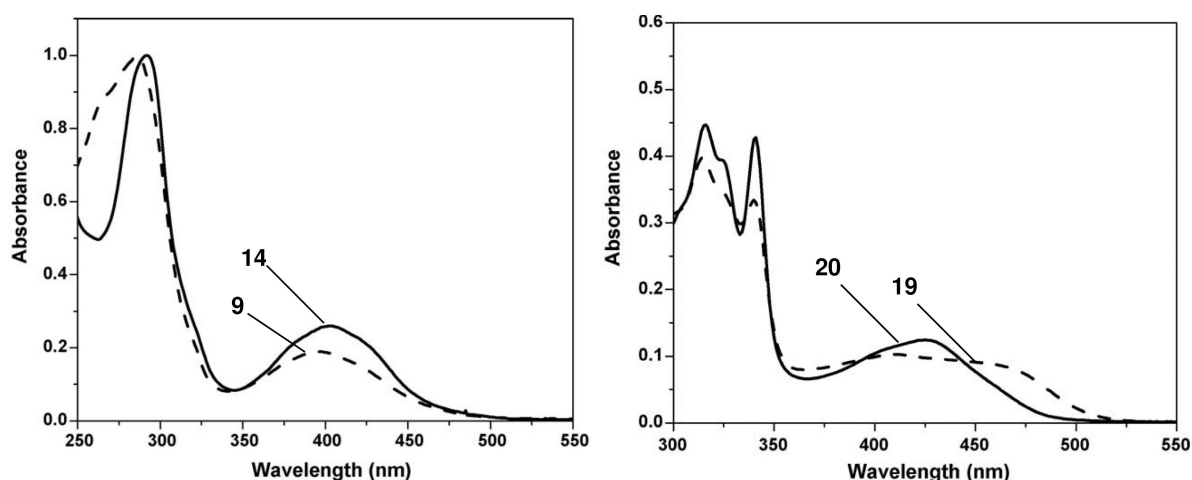


Figure 9 : Spectres d'absorption dans CH₂Cl₂ à 298 K, gauche : complexes 9 et 14 ; droite : complexes 19 et 20.

Des études théoriques réalisées par DFT et TD-DFT sur des complexes de platine (II) à ligand terpyridine et alkylacétylure ont été réalisées.³⁵ Elles montrent que les électrons π du pont éthyne participent au peuplement de la HOMO et que plus la densité électronique augmente au niveau du ligand acétylure (ex = $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ ³⁶) plus le caractère métallique de la HOMO diminue. Ces études confirment les observations de Catellano *et al.*.

Une des conséquences de la participation des électrons π de l'acétylure à la HOMO, est que l'énergie de l'émission observée décroît avec l'augmentation de la richesse électronique du ligand acétylure.¹⁰ Ceci a été montré par une étude de Yam *et al.* sur une série de complexes à ligand terpyridine (tpy) et arylacétylure, dont la position en *para* a été substituée par des groupements d'effet inductif donneur croissant (Schéma 7).³⁷ Les propriétés photophysiques de ces complexes ont été étudiées dans l'acétonitrile à 298 K et elles montrent que l'énergie de l'émission observée décroît de **21** ($\text{R} = \text{NO}_2$, $\lambda_{\text{em}} = 560 \text{ nm}$) à **24** ($\text{R} = \text{Me}$, $\lambda_{\text{em}} = 665 \text{ nm}$). Cette tendance a été confirmée par une seconde étude sur des complexes dont les rendements quantiques se sont révélés supérieurs (**23**, $\phi = 0,0015$; $[\text{Pt}(\text{ttpy})(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH})]^+$, $\phi = 0,30$ dans CH_2Cl_2 à 298 K).³⁸

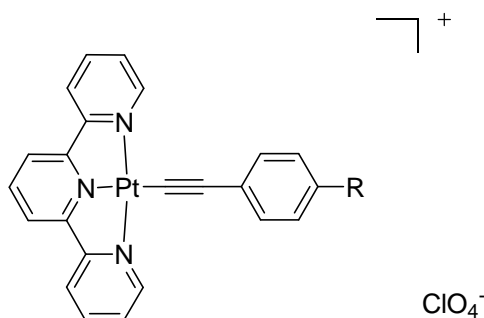


Schéma 7 : **21** $\text{R} = \text{NO}_2$; **22** $\text{R} = \text{Cl}$; **23** $\text{R} = \text{H}$; **24** $\text{R} = \text{Me}$.

De nombreux travaux ont montré l'effet nuisible sur la luminescence d'un substituant très électrodonneur, amino et alkoxy, en *para* du ligand arylacétylure. Yam *et al.* ont publié une étude de complexes à ligand terpyridine (**25-27**) dont le ligand arylacétylure est substitué en *para* par différents groupements alkylamino (Schéma 8).³⁹

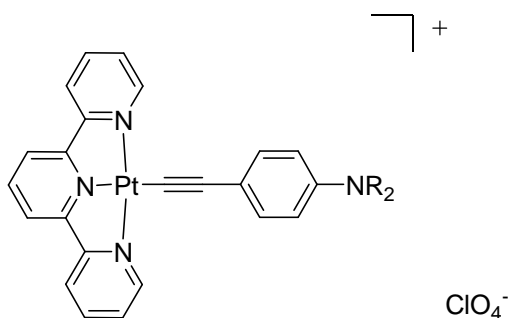


Schéma 8 : **25** $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$; **26** $\text{R} = \text{H}$; **27** $\text{R} = \text{Me}$.

Leurs spectres d'absorption (CH_3CN , 298 K) montrent une bande d'absorption intense de haute énergie (286-342 nm) attribuée aux transitions intraligands ($\pi \rightarrow \pi^*$), une bande moins intense de plus basse énergie (412-414 nm) attribuée au transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT, $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*[\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]$) et une bande de basse énergie (510-546 nm) attribuée au transfert de charge interligand (L'LCT, $(\pi(\text{C}\equiv\text{C}) \rightarrow \pi^*([\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]))$). Le déplacement vers les plus basses énergies est proportionnel au caractère électrodonneur du substituant alkylamino : **26** > **27** > **25**. Aucun de ces complexes n'est luminescent dans l'acétonitrile à 298 K. Ceci s'explique par l'existence d'un transfert d'électron à l'état excité (PET), dû au groupe amino, qui piège l'état triplet MLCT.

Lorsque ces complexes sont mis en présence d'une quantité croissante d'acide (acide *p*-toluènesulfonique), la protonation de l'amine provoque la diminution de la bande d'absorption de plus basse énergie (L'LCT) en faveur de la bande d'absorption correspondant au transfert de charge MLCT (Figure 10 gauche).

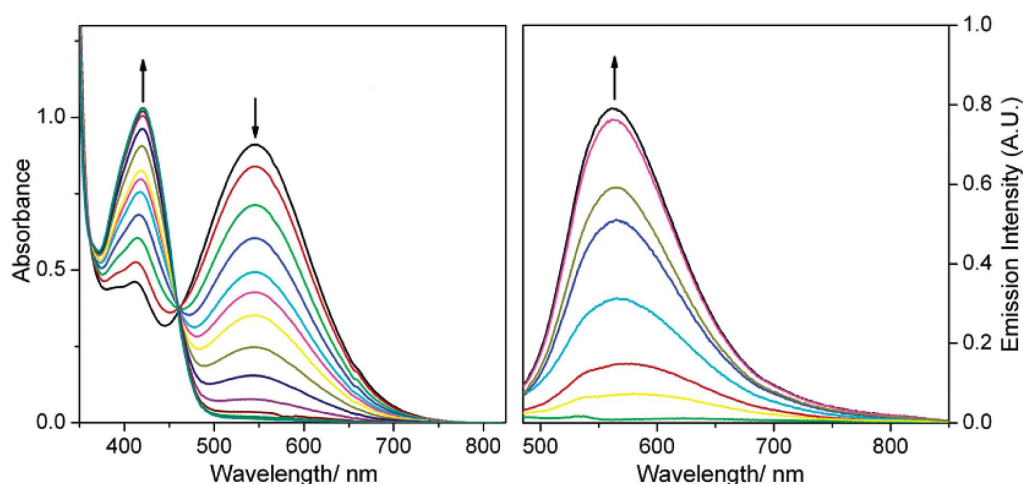


Figure 10 : Spectres d'absorption (gauche) et d'émission (droite) du complexe **25**, $2 \cdot 10^{-4}$ M, $[\text{Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,05$ M, avec ajout d'acide *p*-toluènesulfonique (de 0 à $4 \cdot 10^{-4}$ M) CH_3CN 298 K.

Dans les mêmes conditions en spectrométrie d'émission, les auteurs observent l'augmentation de l'émission concomitamment à la diminution du pH (Figure 10 droite). Ces changements s'expliquent par le fait que l'acide protonne le groupe amino bloquant le transfert d'électron. Ainsi, l'état $^3\text{MLCT}$ n'est plus piégé et le complexe peut revenir à l'état fondamental par des voies radiatives.

Ce phénomène d'interrupteur d'un groupe amino ou alkoxy a été très utilisé pour la détection de cations par des complexes de platine à ligand polypyridine de manière général, dont des exemples seront présentés ultérieurement.

Le groupe de Che a présenté une série de complexes dont le ligand acétylénique est substitué par des groupements glycosides et qui ont été utilisés en tant que marqueurs de cellules cancéreuses, malgré de faibles rendements quantiques ($[\text{t-Bu-N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-GlyAc}$, $\phi = 0,0005$, MeOH, 298 K).⁴⁰ En effet, les complexes de platine à ligand terpyridine présentent l'avantage d'être plus facilement hydrosolubles du fait qu'ils sont chargés. De plus, ces complexes présentent des activités cytotoxiques intéressantes.

Il a été décrit des complexes de platine où le ligand acétylénique est substitué par une métalloporphyrine (M = zinc ou magnésium).⁴¹ Les auteurs ont étudié la vitesse du transfert d'électron entre la métalloporphyrine (donneur) et le fragment $[\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}\sim$ (accepteur). L'excitation de la porphyrine provoque un transfert d'électron rapide (2-20 ps) vers le fragment portant le platine.

3.3. Complexes $[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt-C}\equiv\text{C-R}$.

De la même manière que dans le cas des complexes bis-acétylures de platine à ligand bipyridine, l'orthométallation permet l'introduction d'un ligand à champ fort qui a pour conséquence de favoriser les transitions radiatives, d'une part en déplaçant vers les plus hautes énergies les transitions d-d et d'autre part en augmentant l'énergie de la HOMO. Che *et al.* ont publié en 2002 les premières études portant sur des complexes de platine à ligands phénylbipyridine et acétylure portant différents substituants sur le ligand acétylénique.⁴² Ils observent en absorption une bande intense entre 430 nm et 470 nm attribuée aux transitions intraligands $\pi\text{-}\pi^*$ et une bande moins intense de plus basse énergie centrée sur 500 nm, attribuée au transfert de charge du métal vers le ligand cyclométallé.

Une première approche a été de modifier le ligand phénylbipyridine. Eisenberg *et al.* ont décrit une série de trois complexes **28-30** où ils ont varié le substituant en *para* de la pyridine centrale (Figure 11).⁴³ Ces variations ne provoquent pas de forts changements sur les spectres d'absorption qui se superposent remarquablement (Figure 11). Tandis que l'énergie de la longueur d'onde d'émission, attribuée à un état $^3\text{MLCT}$, est proportionnelle à la capacité du substituant à enrichir en électron le ligand $[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]$ (**28** : $\lambda_{\text{em}} = 596 \text{ nm}$, $\phi = 0,047$; **30** : $\lambda_{\text{em}} = 605 \text{ nm}$, $\phi = 0,049$).

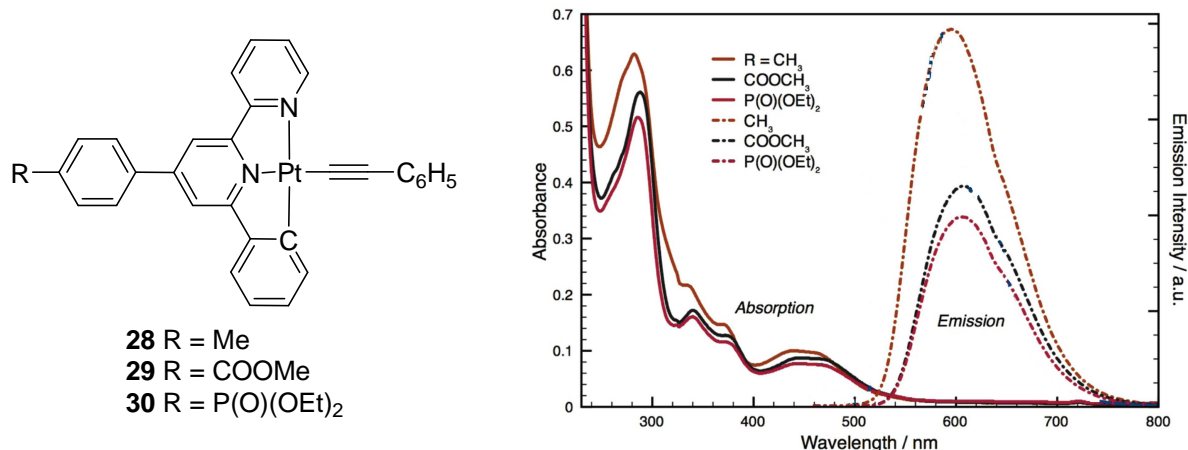


Figure 11 : Gauche : complexes **28-30** ; droite : spectres d'absorption et d'émission à température ambiante dans CH₂Cl₂ (dégazé pour la luminescence).

Le groupe de Che a publié en 2004 une série plus étendue de complexes en faisant varier les substituants en *para* de co-ligands aryléthynyles et la longueur du ponts oligoynes d'autre part.²² En absorption et en émission, on constate un déplacement vers les plus basses énergies proportionnellement à la capacité du substituant en *para* d'enrichir en électron le ligand acétylure (par effet inductif ou par effet mésomère) (Tableau 2). L'énergie des longueurs d'onde d'émission diminue dans le sens **36** (NO₂) > **34** > **31-35** > **32** > **33** (OMe). On peut noter que le complexe **33** est très peu émissif. Ceci s'explique par la présence d'un groupe électrodonneur et de doublets non liants qui piègent l'état excité de transfert de charge métal-ligand.

Complexes	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	τ (μs)	ϕ
$[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ (31)	455	582	0,4	0,04
$[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{Me}$ (32)	460	600	0,2	0,02
$[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{OMe}$ (33)	465	630	$\leq 0,1$	$\leq 10^{-3}$
$[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{Cl}$ (34)	455	578	0,5	0,08
$[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{F}$ (35)	453	585	0,3	0,03
$[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{NO}_2$ (36)	415	560	0,9	0,08

Tableau 2 : Caractéristiques d'absorption et d'émission des complexes 31-36 réalisées dans le CH_2Cl_2 dégazé (luminescence) et à 298 K.

L'augmentation de la longueur du fragment oligoynes provoque un déplacement vers le bleu du spectre d'absorption et du spectre d'émission (Figure 12). Ce déplacement vers le bleu est proportionnel à l'augmentation de la conjugaison.

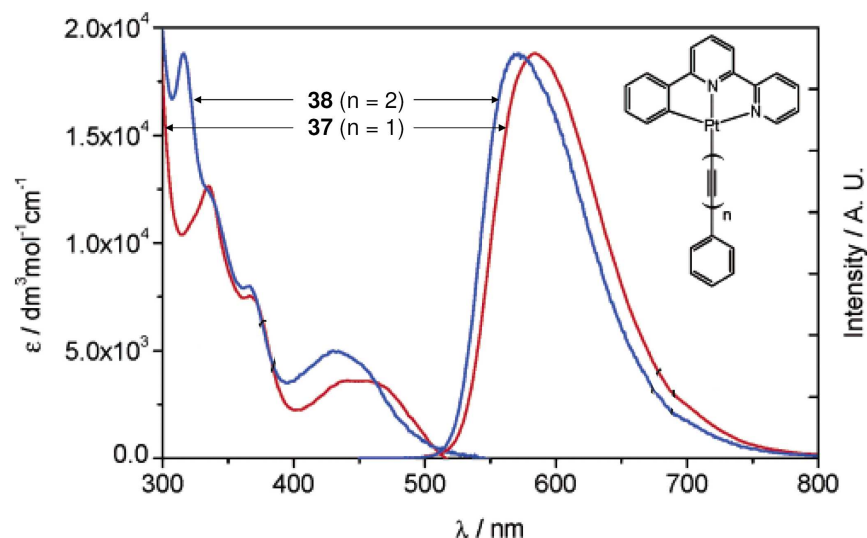


Figure 12 : Spectres d'absorption et d'émission des complexes 37 (n = 1) et 38 (n = 2) réalisés dans CH_2Cl_2 dégazé à 298K.

Les deux constats précédents montrent que l'état excité n'est pas dû uniquement à un état MLCT mais que le ligand acétylure participe à l'état excité : le transfert de charge L'LCT participe à l'état excité de plus basse énergie. Des calculs DFT ont montrés que la HOMO était centrée sur le fragment $\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}\sim$ avec participation des électrons π de l'alcyne et que la LUMO était quasi exclusivement localisée sur le ligand phénylbipyridine.⁴⁴

Ziessel *et al.* ont publié récemment une série de complexes où ils étudient l'influence de la position du groupement gallate d'une série de complexe (Schéma 9) sur le ligand phénylbipyridine et éthylnylphényle.⁴⁵ Ils ont montré que le co-ligand éthylnylgallate de **40** conduit à des complexes non émissifs et que la bande d'absorption de plus basse énergie à un caractère MLCT/ILCT. Lorsque le gallate est en position *para* par rapport au platine sur la pyridine centrale du ligand [C[^]N[^]N] (**38** et **39**) l'émission du complexe à un caractère ³ILCT.

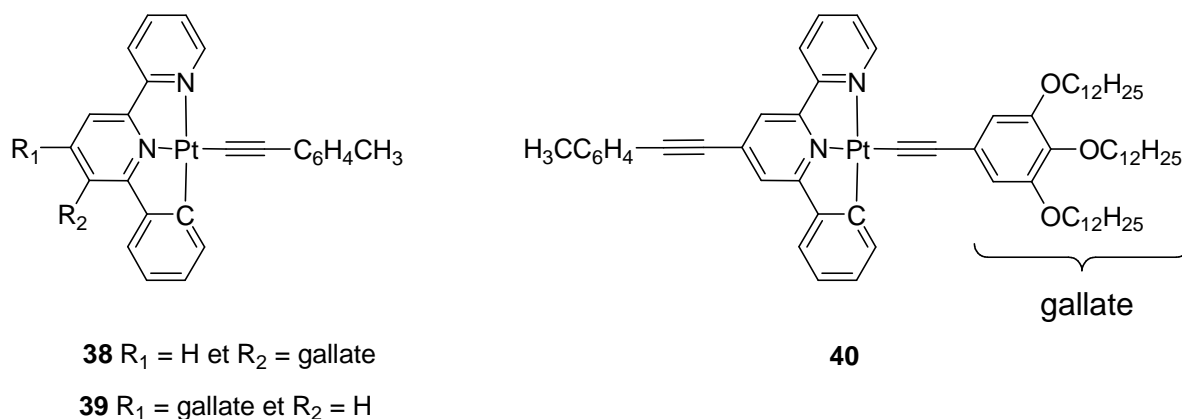


Schéma 9 : Complexes 38-40.

3. Interactions Pt--M et Pt--Pt selon l'axe d_{z^2} .

Il a été montré la possibilité de liaisons datives $\text{Pt} \rightarrow \text{M}$ ($\text{M} = \text{Ag}^+$ ou Cd^{2+}), ce qui est directement lié au fait que les complexes de platine (II) sont essentiellement plats puisqu'ils sont de géométrie plan carré (d^8) et que l'orbitale d_{z^2} est peuplée. Par exemple, l'interaction avec l'argent donne une structure cristalline hélicoïdale ($\text{Pt} \cdots \text{Ag}^1 = 2,6781 \text{ \AA}$ et $\text{Pt} \cdots \text{Ag}^2 = 2,7959 \text{ \AA}$) avec le complexe de platine cyclométallé $\text{cis}[\text{Pt}(\text{phpy})_2]$, **41** (Schéma 10).⁴⁶ Le second cas montre une liaison dative entre le platine du complexe **41** et le cadmium (II) ($\text{Pt} \cdots \text{Cd}^{2+} = 2,6389 \text{ \AA}$) coordonné par un cyclène.⁴⁷

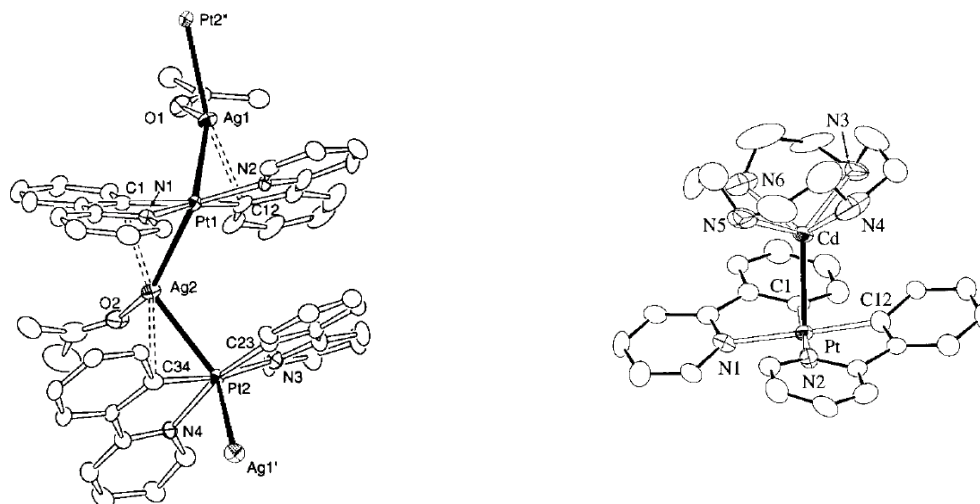


Schéma 10 : Gauche dessin ORTEP du complexe **41** en présence de Ag^+ ; Droite : dessin ORTEP du complexe **41** en présence Cd^{2+} .

Les interactions Pt--Pt sont aussi possibles. Par exemple, Yam *et al.* ont décrit des complexes de platine à ligand terpyridine et acétylure ayant des interactions Pt--Pt à l'état fondamental. Nous pouvons citer le cas des complexes **42** et **43** (Figure 13 gauche) qui ont des comportements différents bien que leur seule différence réside en la présence de groupements *t*-butyles sur les pyridines de **43**.⁴⁸ Le complexe **42** cristallise sous deux formes différentes. Une forme de couleur rouge, où la distance entre les atomes de platine est alternativement de 3,394 Å et 3,648 Å et une forme de couleur verte, où la distance Pt--Pt est régulière et de 3,388 Å. Les deux formes cristallines, dans lesquelles existent des interactions Pt--Pt, sont solubles dans l'acétonitrile et ont, en solution, les mêmes spectres d'absorption (bandes d'absorption intenses à 313 nm, 329 nm et 340 nm attribuées aux transitions ¹IL et une bande d'absorption de basse énergie 416 nm attribuée au transfert de charge ¹MLCT) et d'émission (complexe non émissif). De plus, le complexe **42** ne montre pas de tendance à former des agrégats même à haute concentration dans l'acétonitrile ($2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$).

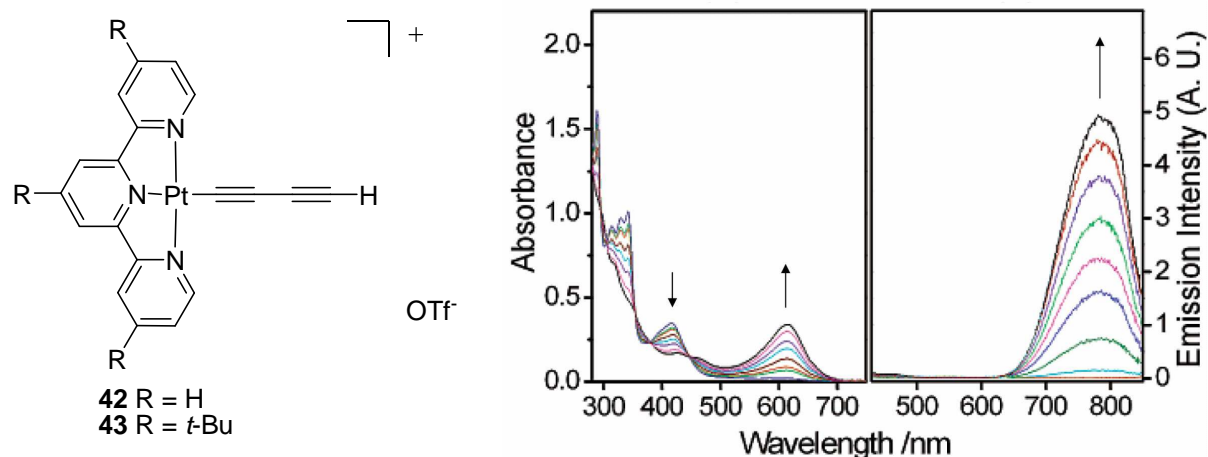


Figure 13 : Gauche : complexes **42** et **43** ; droite : spectre d'absorption et d'émission du complexe **42** dans l'acétonitrile (298 K) avec une addition de Et₂O.

L'addition d'éther diéthylique à une solution de **42** (dans CH₃CN) provoque un changement de couleur du jaune au bleu. En effet, l'étude UV-visible montre l'apparition d'une bande d'absorption de basse énergie (615 nm, MMLCT) et une diminution de la bande d'absorption attribuée à la MLCT (416 nm) (Figure 13 droite). Ces changements s'accompagnent de l'apparition d'une bande d'émission de basse énergie (785 nm), croissant avec l'augmentation de la concentration en éther diéthylique. La baisse de la solubilité par l'addition du second solvant (Et₂O) provoque la formation d'agrégats, c'est-à-dire d'interactions intermoléculaires de type Pt--Pt et π -- π entre les molécules de **42**.

Le complexe **43** ne montre pas ce comportement en présence d'éther diéthylique. Ceci s'explique par la présence des groupements *t*-butyles qui génère une gêne stérique, empêchant la formation d'interactions Pt--Pt (dans le cristal Pt--Pt > 4,9 Å).

L'émission observée dans le cas du complexe **42** s'explique par le fait que les complexes de platine (II) ont comme caractéristique d'être à plan carré et d'avoir l'orbitale d_{z²} peuplée. Ceci permet des interactions proches à l'état fondamental (dimérisation) ou à l'état excité. A l'état excité, on parle d'excimère si une molécule à l'état excité est en interaction avec une autre molécule à l'état fondamental et d'exciplexe si l'interaction de la molécule à l'état excité se fait avec une base de Lewis (e.g. CH₃CN|). A l'état fondamental, l'interaction entre deux complexes peut impliquer une interaction Pt--Pt selon l'axe de l'orbitale d_{z²} qui est perpendiculaire au plan de la molécule (Figure 14). Une distance des centres métalliques d'environ 3-3,5 Å est propice à l'interaction de deux orbitales d_{z²} de deux complexes. L'interaction va conduire à un nouveau diagramme des orbitales moléculaires ; les orbitales d_{z²} devenant d σ (liante) et d σ^* (antiliante) (Figure 14).¹⁰

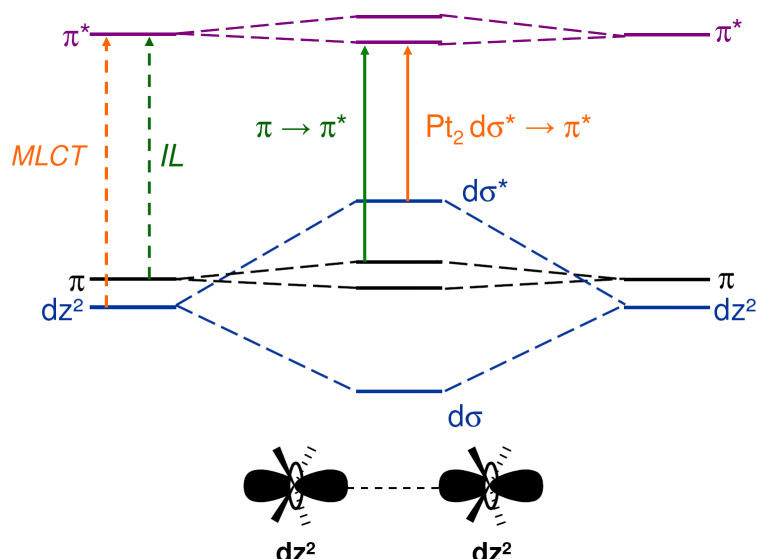
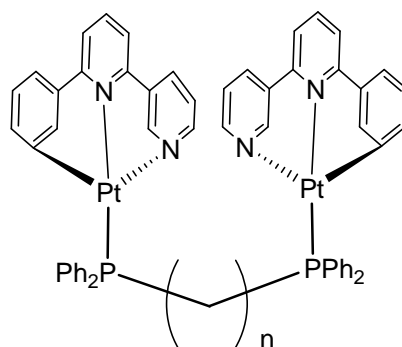


Figure 14 : Diagramme simplifié des orbitales moléculaires frontières consécutif d'une interaction entre deux d_{z^2} .

D'un point de vue photophysique, une des conséquences de ces interactions est que la nouvelle orbitale moléculaire d'orbitale de plus haut énergie $d\sigma^*$ (HOMO) est de plus haute énergie que l'orbitale d_{z^2} du complexe initial. Dans le même temps, la nouvelle orbitale vacante de plus basse énergie (LUMO) subit aussi une baisse de son niveau énergétique (π^*). Ainsi, de nouvelles transitions de plus basse énergie, par rapport aux complexes isolés, sont possibles : des transitions intraligand (1IL , $\pi \rightarrow \pi^*$) et un transfert de charge métal-métal-ligand (1MMLCT , $d\sigma^* \rightarrow \pi^*$) (Figure 14).^{12,49} De plus, ces nouvelles transitions peuvent amener à des états excités émissifs de type 3MMLCT dont les longueurs d'onde d'émission sont situées dans le proche infrarouge.

Il est à remarquer que dans le cas des excimères et des exciplexes, les interactions avec une molécule à l'état fondamental ou une base de Lewis ne se font qu'après excitation de la molécule. Par conséquent, les spectres d'absorption ne sont pas perturbés contrairement au cas où il y a formation d'agrégats.

Autre exemple d'interactions, Che *et al.* ont publié en 1999 une série de complexes binucléaires de platine cyclométallé à ligand phénylbipyridine et à ligand diphosphine pontante (Schéma 11), dans le but de favoriser les interactions entre les deux atomes de platine.²¹ La diminution de la longueur de la phosphine pontante favorise les interactions Pt--Pt. En absorption, le complexe **44** montre une bande d'absorption de basse énergie (420 nm, CH_3CN , 298 K) attribuée au transfert de charge 1MMLCT et en spectrométrie de luminescence une émission de basse énergie (652 nm, CH_3CN , 298 K). Les complexes binucléaires **45** et **46**, pour lesquels la longueur de chaîne est défavorable aux interactions Pt--Pt, se comportent comme des complexes mononucléaires.



44 $n = 1$; **45** $n = 3$; **46** $n = 5$

Schéma 11 : complexes 44-46.

Dans le premier exemple, nous avons vu que les interactions à l'état fondamental n'ont pas lieu en présence des groupements encombrants tels que des *t*-butyles (c.f. complexe **43**). Il a tout de même été observé par diffraction des rayons X des interactions Pt--Pt en contrôlant la conformation au niveau d'un calixarène. En substituant un calix[4]arène par deux complexes d'acétylures de platine à ligand tri-*tert*-butylterpyridine **47** (Figure 15) de façon à ce qu'ils soient face-à-face, le groupe de Yam a montré par diffraction des rayons X qu'ils existent des interactions à l'état solide (Pt--Pt = 3,272 Å).⁵⁰ Toutefois, ces interactions ne subsistent pas en solution à température ambiante, ni à 77 K dans un verre organique.

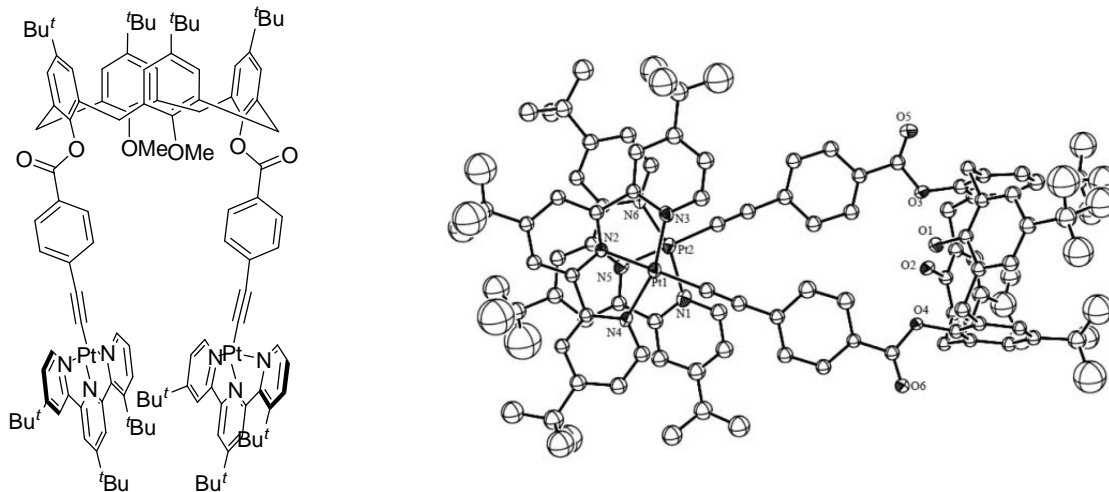


Figure 15 : Gauche : complexe de platine binucléaire à ligand tri(*t*-butyl)terpyridine et ligand bis(*p*-éthynylphénylacétyl)calix-4-ène **47 ; Droite : ORTEP du complexe **47**.**

Dans une autre série, les interactions peuvent être contrôlées thermiquement comme l'ont démontré Yam *et al.* dans une étude où l'influence de la longueur de la chaîne polyéther était explorée.⁵¹ Le composé **48**, dissout dans l'acétonitrile, présente des propriétés photophysiques différentes de -40°C à 80°C (Figure 16). A basse température, la présence d'une bande d'absorption de basse énergie entre 500 nm et 600 nm et d'une émission dans le proche infrarouge à 820 nm démontre la formation d'interactions intramoléculaires. L'augmentation de la température fait disparaître ces deux caractéristiques.

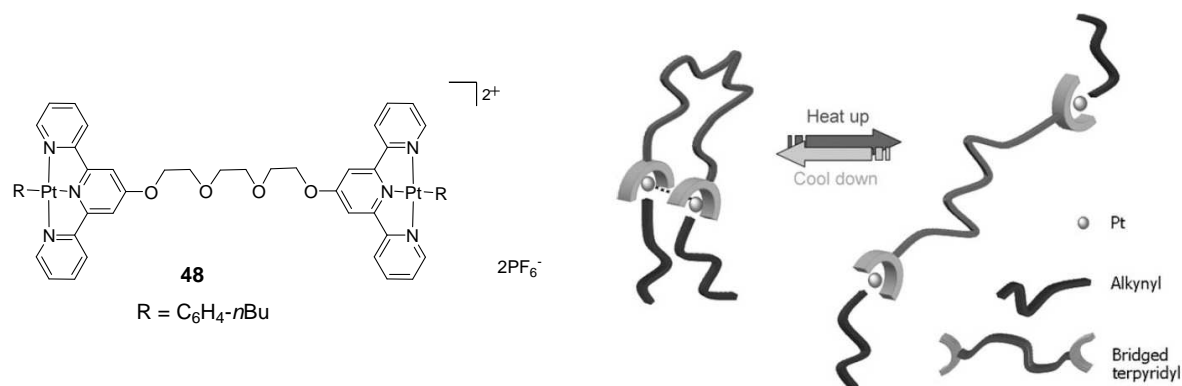


Figure 16 : Gauche : complexe **48** ; droite : contrôle des interactions intramoléculaires du complexe de platine (II) **48** en fonction de la température en solution dans l'acétonitrile.

Ziessel et McMillin ont décrit le complexe **49** de platine à ligand terpyridine et un co-ligand éthyne ayant des gallates (Figure 17 gauche).⁵² La présence des chaînes grasses permet de le solubiliser dans des solvants apolaires, tels que le dodécane. Dans ce solvant, le spectre d'émission présente une bande dans le proche infrarouge (850 nm, ³MMLCT). Par addition d'un solvant polaire (MeOH) celle-ci diminue progressivement en faveur d'une émission centrée à 635 nm typique de l'état ³MLCT (Figure 17 droite). De plus, à forte concentration (7,5 M) le complexe **49** permet la formation d'un organogel dans le dodécane.

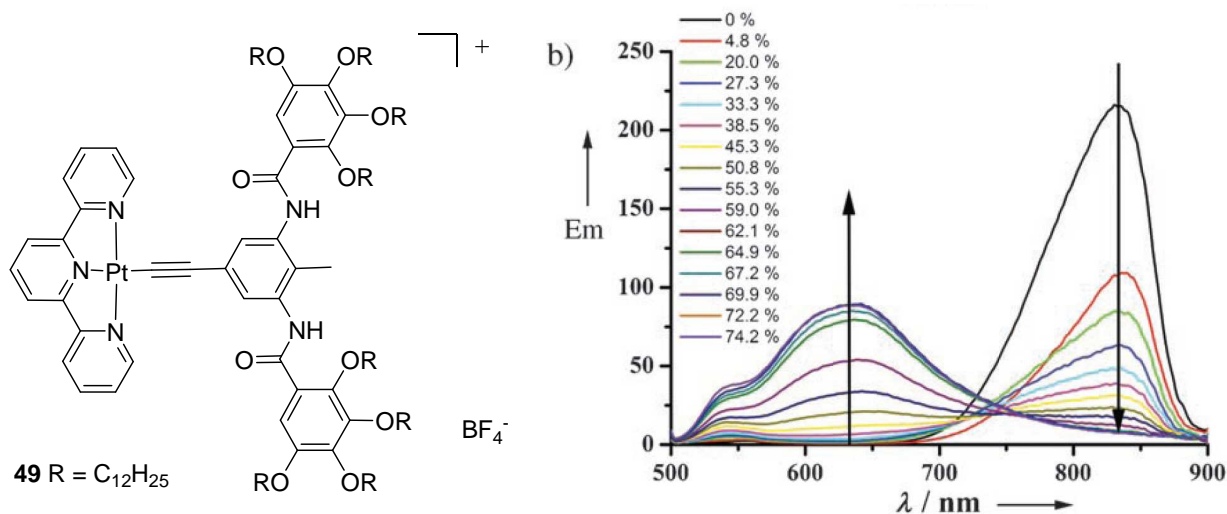


Figure 17 : Gauche : complexe **49** ; droite : spectre d'émission de **49** dans le dodécane (2.10^{-4} M, $\lambda_{exc} = 482$ nm) avec ajout de méthanol de 0 à 74,2 % (V/V).

4. Application des complexes d'acétylure de platine à la détection de cations.

Les acétylures de platine à ligands terpyridine ou cyclométallé ont des propriétés photophysiques sensibles à l'environnement chimique et aux substituants des ligands. C'est pourquoi, plusieurs études ont concerné leur utilisation en tant que sondes moléculaires. Elles sont construites sur le principe de l'association récepteur-pont-chromophore, où le platine à ligand polypyridine tient lieu de chromophore (unité lumineuse devant signaler la présence du substrat au niveau du récepteur).⁵³

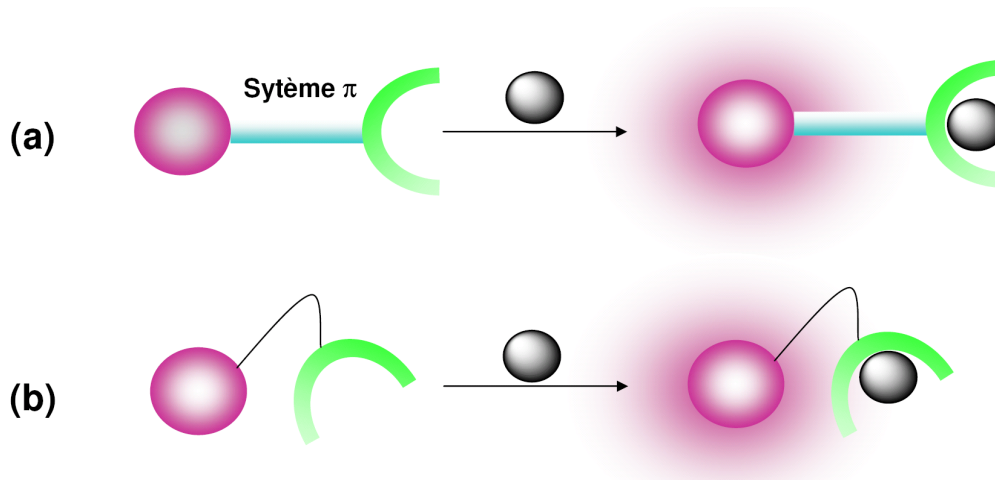


Figure 18 : Illustration des deux modèles principaux de sonde moléculaire ; (a) le récepteur est lié via un pont insaturé (système π -conjugué) ; (b) la sonde et le récepteur sont liés par un pont saturé (pas de système π -conjugué).

Le pont peut être insaturé (a) ou saturé (b), dans ce cas le récepteur est « isolé » du chromophore et dans le premier cas, les deux unités sont couplées électroniquement. Parmi les complexes de platine utilisés en tant que sonde moléculaire sensible au pH^{39,54-56}, le complexe **50**⁵⁷ permet d'illustrer le cas où il n'y a pas de pont π -conjugué entre le récepteur et le chromophore. Ce complexe **50** à ligand phénylbipyridine et phosphine (Figure 19) a sur ce dernier ligand une fonction amine. Le groupement amino est apte à inhiber la luminescence du complexe à l'état excité par transfert d'électron photoinduit (PET). En milieu aqueux, l'acidification du milieu provoque une exaltation de la luminescence ($\lambda_{em} = 534$ nm). En effet, la protonation de l'amine bloque le transfert d'électron à l'état excité.

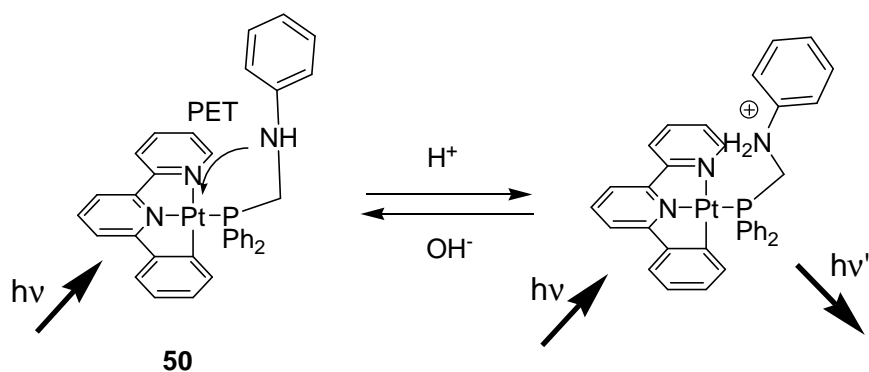


Figure 19 : Transfert d'électron photoinduit (PET) contrôlé par le pH.

Les complexes de platine ont été aussi utilisés pour la détection par vapoluminescence⁵⁷⁻⁶⁰ (dioxygène ou solvant). Toutefois, les complexes de platine (II) pour la détection de cations ont focalisé notre attention. Ces complexes de platine sont construits sur le principe où un pont insaturé ($\sim\text{C}\equiv\text{C}\sim$) connecte le récepteur et le chromophore.

De nombreux exemples reposent sur la gestion du transfert d'électron photoinduit qui piège l'état excité et rend le complexe de platine non luminescent. Ce phénomène est observé quand il y a sur le chemin π -conjugué du ligand acétylure un groupement apte à donner des électrons (amino, alkoxy). Nous avons vu dans un exemple précédent qu'il était possible « d'allumer » le complexe en rendant inerte le doublet non liant par protonation. Divers complexes appliquant ce principe à la détection de cation vont être présentés.

Che *et al.* ont décrit un complexe de platine à ligand bis(4-éthynylbenzo-15-crown-5) **51** (Figure 20) dont ils étudient la capacité à coordonner les cations magnésium (II), sodium (I), potassium (II) et cadmium (II), dans l'acétonitrile à température ambiante.⁶¹

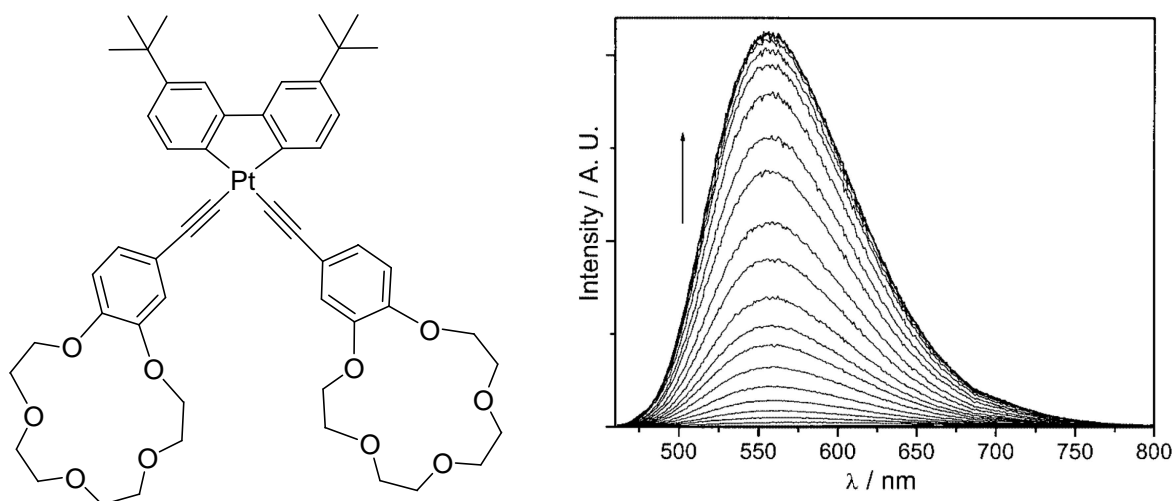


Figure 20 : Gauche : complexe 51 ; droite : émission du complexe 51 (1.10^{-5} M) en présence d'une concentration croissante de Mg^{2+} .

Le complexe, en l'absence de cation, présente une bande d'absorption de basse énergie attribuée au transfert de charge de métal vers le ligand bipyridine (MLCT) mais aucune émission n'est observée. L'étude par spectrométrie d'absorption avec les différents cations montre que seul le magnésium provoque des changements sur le spectre du complexe. La coordination provoque un déplacement vers le bleu de la bande d'absorption de plus basse énergie (MLCT) de 394 nm à 383 nm. La spectrométrie d'émission confirme la sélectivité du complexe, puisque seule l'addition de magnésium (II) provoque l'apparition et l'augmentation d'une bande d'émission centrée sur 553 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$) (Figure 20).⁶¹

Yam *et al.* ont décrit deux autres complexes de platine à ligand terpyridine pour la détection de cations alcalino-terreux et utilisant deux types de récepteurs au niveau du ligand acétylénique.^{62,63} Le premier utilise le même récepteur que celui utilisé par Che *et al.* (**51**, Figure 21) dans le cas précédent et le second est de type éthynyl-N-phénylaza-15-crown-5. Le complexe **53** présente un comportement analogue au complexe **52** décrit par Che *et al.*. Le complexe **53** (Figure 21) montre en spectrométrie d'absorption une bande de basse énergie centrée sur 555 nm et attribuée au transfert de charge interligand L'LCT (CH_3CN , 298 K). Ce complexe ne montre aucune émission dans l'acétonitrile à température ambiante, du fait de la présence de l'hétéroatome qui piège l'état excité. L'addition de divers cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Li^+ et Na^+) provoque un déplacement vers le bleu de la bande d'absorption $^1\text{L}'\text{LCT}$, induisant un changement de couleur de la solution. Par contre, aucune augmentation de la luminescence (ϕ) n'est observée, contrairement au complexe **52** dont la luminescence croît en présence de magnésium (II) et calcium (II).

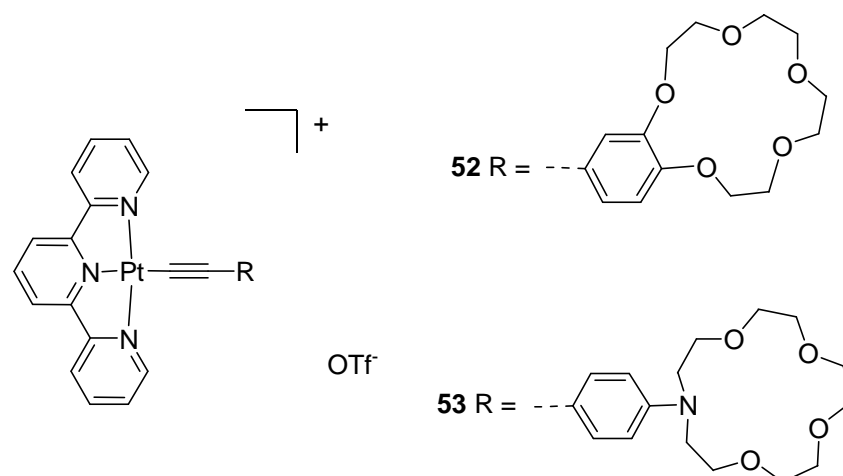


Figure 21 : Complexes 52 et 53.

Les mêmes auteurs ont décrit un complexe binucléaire de platine à ligand alkynylcalix[4]crown-5 (**54**, Figure 22).⁶⁴ En plus de la présence des *t*-butyles, la forme évasée de alkynylcalix[4]crown-5 permet d'éviter toute interaction Pt--Pt ou π -- π . Une étude de coordination, par spectrométrie d'absorption et de luminescence dans l'acétonitrile à température ambiante, a été effectuée de différents cations (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+}). L'addition de potassium (I) provoque de très fortes perturbations sur le spectre d'absorption (déplacement vers le bleu de L'LCT) et sur le spectre d'émission avec l'augmentation de l'émission du complexe ($\lambda_{\text{em}} = 685 \text{ nm}$). Ce dernier phénomène est propre au potassium (I) qui est le seul cation à bloquer le transfert d'électron à l'état excité émanant des atomes d'oxygène pour le complexe **54**.

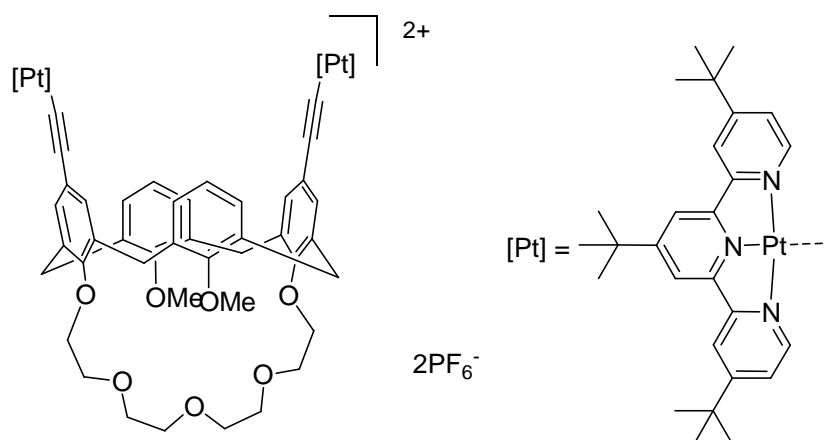


Figure 22 : complexe **54**.

Il a été montré que le complexe **55** à ligand phénylbipyridine et 4-éthynyl-phénylaza-15-crown-5 est capable discriminer par luminescence le magnésium dans la même série de cation précédemment étudiée (Figure 23).⁵⁵ Ce dernier provoque l'augmentation de la luminescence de complexe **55**.

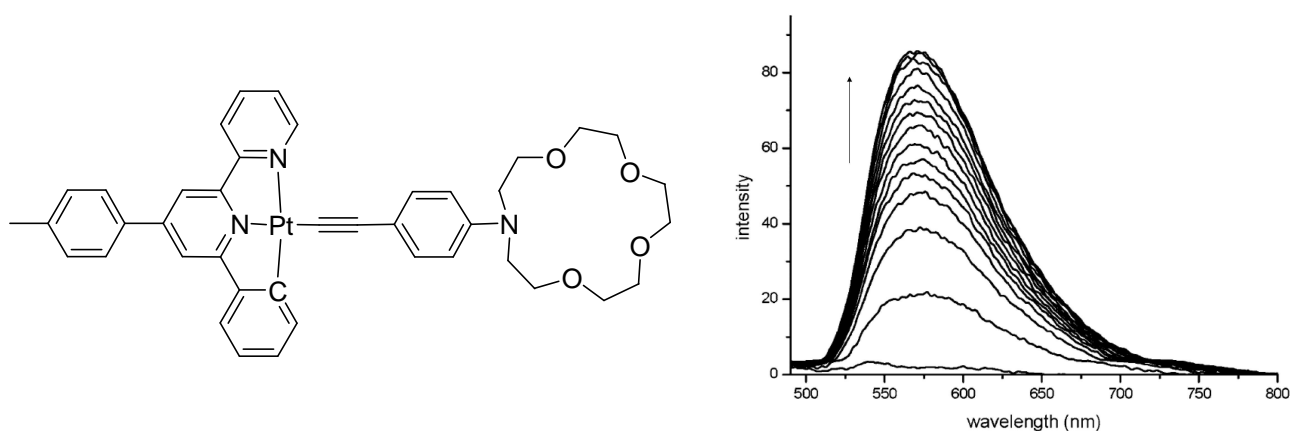


Figure 23 : Gauche : complexe **55** ; droite : spectre d'émission du complexe **55** avec une concentration croissante en $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (CH_3CN , 298 K, $\lambda_{\text{exc}} = 465 \text{ nm}$).

5. Conclusion.

Nous avons vu que les ligands polypyridine et acétylénique jouaient un grand rôle à la fois sur la nature des états excités et sur les propriétés de luminescence des complexes de platine. En effet, l'introduction des ligands à champ fort permet d'atteindre des états excités émissifs en solution et à température ambiante. De plus, la nature du substituant acétylénique (aryle, alkyle) influence fortement les caractéristiques d'émission des complexes de platine (II). En séries terpyridine et phénylbipyridine nous avons vu que le co-ligand acétylénique participe à l'état excité de plus basse énergie (MLCT/L'LCT). L'utilisation des complexes de platine (II) en tant que sonde moléculaire démontre que les états excités sont sensibles à l'environnement chimique. En ce qui concerne la coordination de cation, seules des études sur la reconnaissance des cations alcalino-terreux ont été décrites jusqu'à présent. Nous nous proposons d'étudier des complexes de platine (II) à ligand phénylbipyridine et arylacétylure pour la reconnaissance de cations de métaux de transition en intégrant le récepteur sur le ligand acétylénique.

**PARTIE B : Systèmes luminescents pour la détection du
plomb (II).**

1. Introduction.

Du fait de sa très grande toxicité, la détection du plomb (II) dans l'environnement est un enjeu majeur. En effet, le plomb (II) crée des dommages irréversibles sur les reins, le système reproductif et sur le système nerveux. Il est donc d'un intérêt majeur de développer des systèmes dont les limites de détection sont basses, ce qui est possible avec les systèmes optiques et luminescents en particulier. Dans cette partie, nous nous intéresserons aux molécules organiques fluorescentes aptes à coordonner le plomb (II). Au travers de ces exemples, nous verrons les différentes approches qui ont été présentées pour la conception des sondes organiques. Puis, nous nous intéresserons aux sondes organométalliques existantes pour la détection du plomb (II).

2. Sondes organiques fluorescentes.

Il existe principalement trois approches dans la conception d'une sonde organique (Figure 24). Le concept le plus répandu est l'association d'un récepteur lié à un chromophore par des liaisons covalentes (a), chromophore qui « signalera » la présence du substrat. La deuxième approche est l'association de trois unités au sein de la sonde, un récepteur, un fluorophore et un inhibiteur (b). Cette dernière unité annihile la luminescence du fluorophore par transfert d'énergie alors qu'un changement de conformation, induit par la coordination du substrat au niveau du récepteur, va permettre à la luminescence de s'exprimer. Le dernier concept est le déplacement, par le substrat, d'une unité coordonnée à la sonde (c).⁶⁵

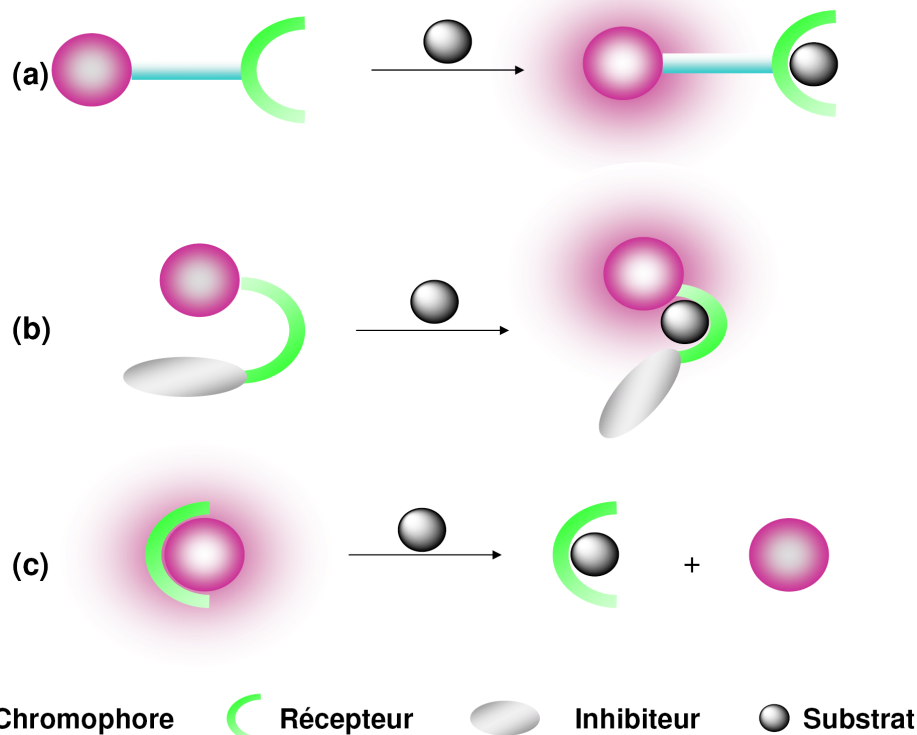


Figure 24 : (a) association récepteur-chromophore ; (b) association inhibiteur-chromophore ; (c) déplacement du chromophore.

Ces différents concepts mettent en jeu des équilibres caractérisés par une constante d'association (K_s) entre le récepteur (R) et le substrat (S) (Équation 1).



Équation 1 : Équilibre sonde substrat.

2.1. Association [récepteur + chromophore] par liaison covalente.

Les approches précédentes ont été adaptées par différents auteurs pour la détection du plomb par fluorescence.⁶⁶⁻⁷³

Un composé organique constitué d'une structure coumarine substituée par un aza-15-crown-5 **56** (Schéma 12) a été décrit comme sonde moléculaire fluorescente pour la détection du plomb (II).⁶⁷ Le composé n'est pas émissif en l'absence de cation (CH_3CN , 298 K) du fait de la présence de l'atome d'azote de l'azacrown qui piège l'état excité par PET. Lors de l'addition de plomb (II), une émission émanant du produit **56** est observée. Ceci s'explique par deux phénomènes. Tout d'abord, le plomb (II) est coordonné au niveau de l'azacrown ce qui annihile le transfert d'électron (PET). De plus, la coordination du plomb ferait intervenir les oxygènes des carbonyles d'une seconde molécule, ce qui a pour effet d'améliorer le système donneur-accepteur émanant du groupement diéthylamino vers les carbonyles.

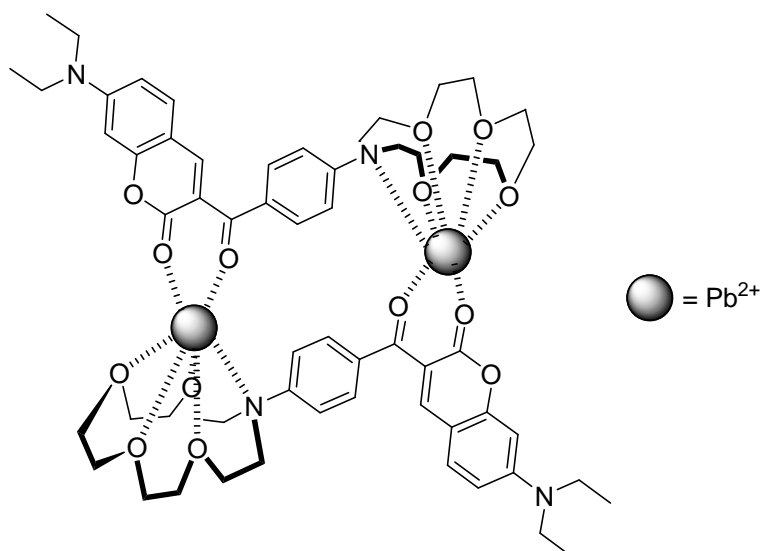
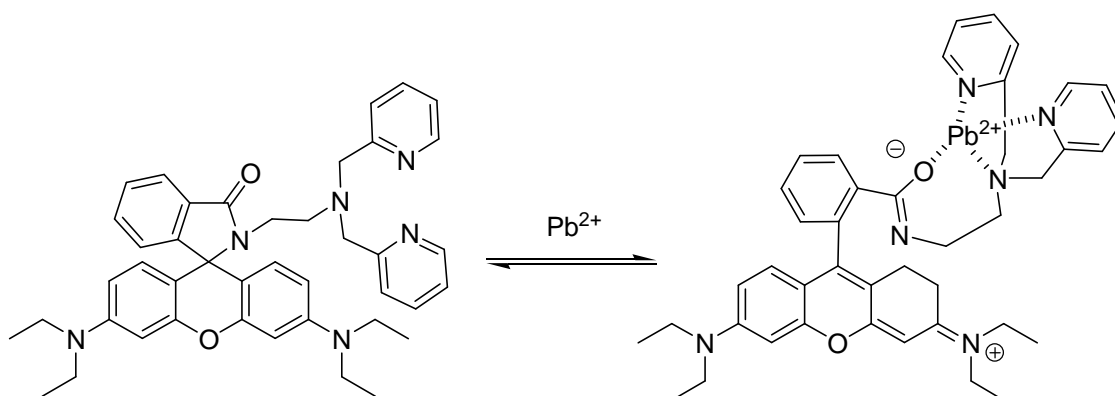


Schéma 12 : Complexation du plomb (II) par le composé 56.

Le rendement de la luminescence peut être augmenté par la formation d'un système π -conjugué étendu au sein de la molécule, provoqué par la coordination du substrat. Un dérivé de la rhodamine B substitué par un groupement diaminoéthyl-di(méthylpyridine) (**57**, Schéma 13) a été décrit pour la coordination du plomb (II).⁷² L'addition de différents cations (Ag^+ , Cs^+ , K^+ , Li^+ , Na^+ , Rb^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+}) ne modifie pas la luminescence à l'exception de la coordination du plomb (II) qui provoque une exaltation de la fluorescence (ϕ (**57**) ≈ 0 et ϕ (**57**+ Pb^{2+}) = 0,52 ; CH_3CN , 298 K). Les auteurs l'expliquent par le fait que le plomb (II) est coordonné au niveau des pyridines avec la participation de l'oxygène du carbonyle qui, avec la présence de groupement diéthylamino, va conduire à l'ouverture du spiro (rupture de la liaison $\text{C}_{\text{spiro}}\text{-N}$, Schéma 13). La forme ouverte de la rhodamine, avec ses deux charges séparées, est fluorescente.

Schéma 13 : Dérivé de la rhodamine B (**57**) en présence de plomb (II).

2.2. Interactions chromophore/inhibiteur : FRET.

Dans ce modèle, le composé n'est pas émissif du fait de la présence d'un transfert d'énergie entre un chromophore (donneur) et un inhibiteur (accepteur) qui va absorber l'énergie émise par le chromophore. Ce phénomène est appelé FRET (effet Förster ou fluorescent resonant energy transfer). Plusieurs conditions sont nécessaires à ce principe (Figure 25) : ¹

- le donneur doit avoir un spectre d'émission qui chevauche le spectre d'absorption de l'accepteur
- la distance donneur-accepteur ne doit pas être trop grande ($< 100 \text{ \AA}$)
- l'orientation des dipôles électroniques doit être favorable

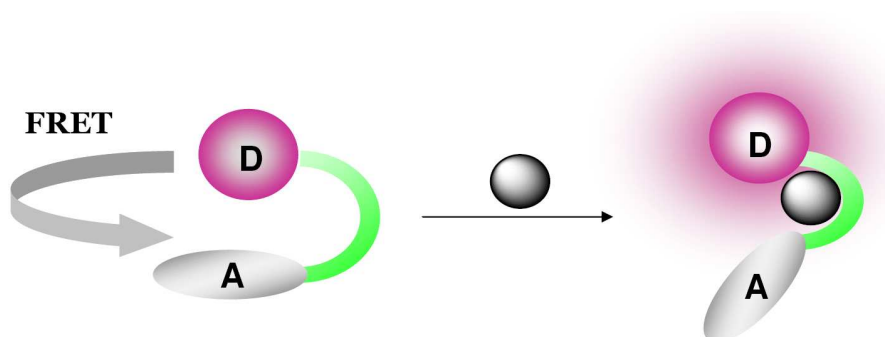


Figure 25 : Illustration du FRET, importance de la distance donneur-accepteur ;
D = donneur et A = accepteur.

La coordination du substrat (Pb^{2+}) au niveau du récepteur va provoquer des changements dans la conformation de la molécule⁷⁴⁻⁷⁶ et, dans certains cas, sera accompagnée par une réaction chimique^{77,78}.

Le groupe de Lu a décrit en 2003 l'association d'un brin d'ARN, substitué à l'une de ses extrémités par un fluorophore (TAMRA = 5-carboxytétraméthylrhodamine, Figure 26 (B)), et d'un brin d'ADN modifié présentant une poche et substitué par un inhibiteur (Dabcyl = acide 4-((4-(diméthylamino)phényl)azo)benzoïque, Figure 26 (B)).⁷⁶ Le site de coordination est constitué par la poche du brin d'ADN et l'association ADN/ARN, par complémentarité des bases nucléiques, permet de placer le chromophore et l'inhibiteur dans les conditions nécessitées pour l'existence du FRET. Lors de la coordination du plomb (II) dans la poche, le brin d'ARN est rompu et les deux brins d'ARN et d'ADN sont déformés. Par conséquent le fluorophore et le quencher ne sont plus face-à-face et le FRET n'est plus alors possible (Figure 26 (A)). Les auteurs décrivent une augmentation de 400 % de la fluorescence provenant des groupements TAMRA.

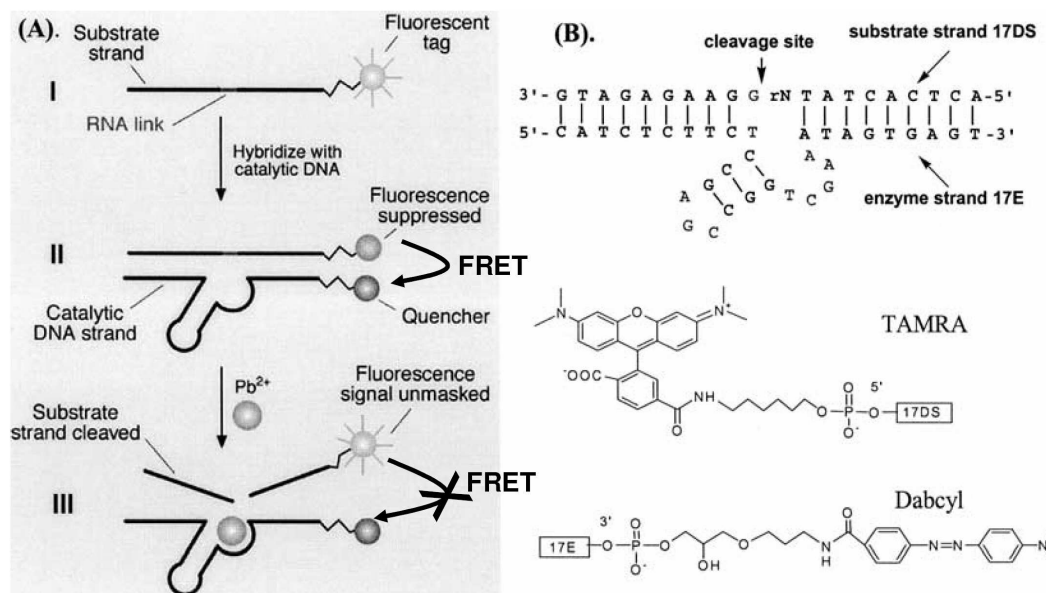


Figure 26 : (A) concept et design du récepteur ; (B) séquence et structure proposé du récepteur, fluorophore et inhibiteur utilisés.⁷⁶

Un second exemple se basant sur cette approche implique un calix[4]arène **58**, substitué par quatre groupements dansyles, permet une détection ratiométrique du plomb (II) (Figure 27 gauche).^{77,78} Dans le cas de la molécule libre, le composé **58** est fluorescent ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (6/4), 298 K, $\lambda_{\text{exc}} = 335$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 565$ nm, $\phi = 0,11$). L'addition de plomb (II) provoque un déplacement vers le bleu ($\lambda_{\text{em}} = 515$ nm) et une augmentation de la luminescence ($\phi = 0,19$) (Figure 28). L'analyse des constantes d'association révèle qu'il existe deux équilibres lors de la coordination du plomb (II). Un premier où le cation est coordonné par le calixarène selon une stœchiométrie 3 : 2 (récepteur : substrat) avec une constante de $\log K_s = 33,5 \pm 1,5$ et un second équilibre équimolaire et avec une constante de $\log K_s = 10,3 \pm 0,5$ (Figure 27 droite).

La coordination du plomb (II) fait participer l'atome d'oxygène du calixarène et les atomes d'azote des sulfamides, éloignant les groupements dansyles les uns des autres (gêne stérique pour la stœchiométrie 3 : 2). De plus, le déplacement vers le bleu du spectre d'émission est provoqué par la déprotonation des sulfamides catalysée par la coordination du plomb (II).

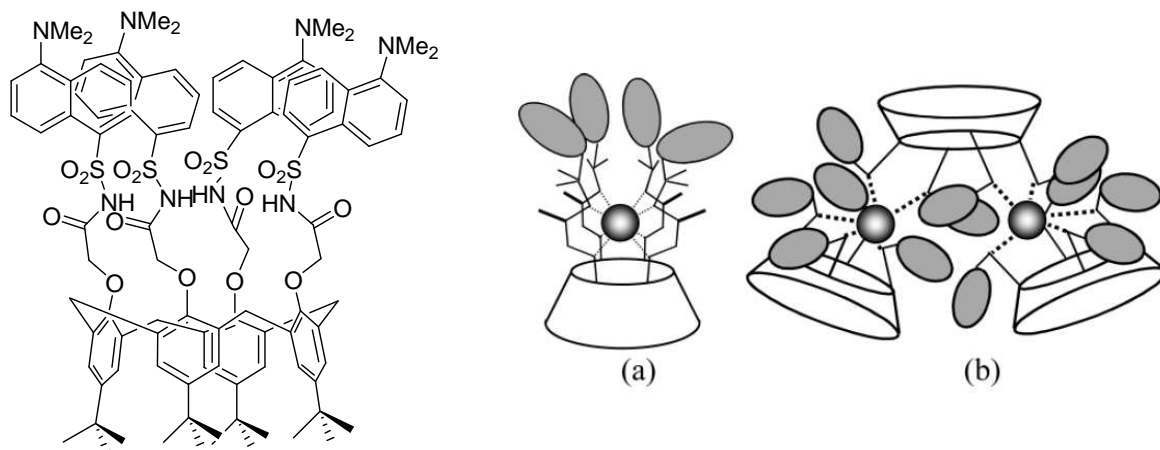


Figure 27 : Gauche : composé **58** ; droite : modèle de complexation de Pb^{2+} par **58** (a) stœchiométrie 1 : 1 et (b) stœchiométrie 3 : 2.

Le déplacement vers le bleu provoqué par la coordination du plomb (II) par le composé **58** permet le dosage ratiométrique en réalisant le rapport des intensités d'émission à 565 nm et 515 nm (Figure 28).

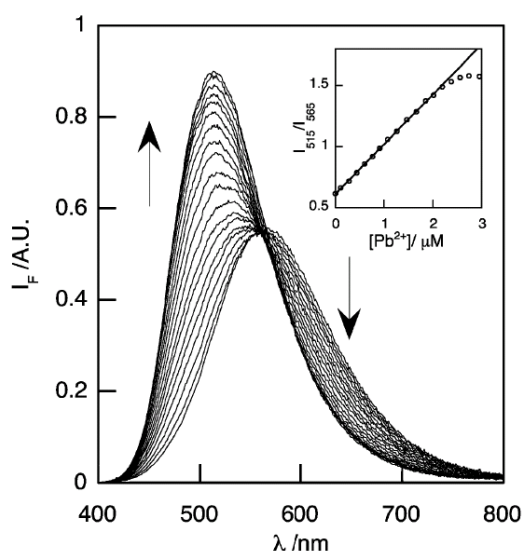


Figure 28 : Spectres d'émission de **58** avec une quantité croissante de Pb^{2+} . Encadré : ratio I_{515}/I_{565} en fonction de la concentration de Pb^{2+} .

2.3. Déplacement du chromophore.

Un premier exemple porte sur un composé dérivé d'une résorufine et d'un *p*-nitrophénol lié par un phosphate (**59**, Schéma 14).⁷⁹ Le *p*-nitrophénol annihile la fluorescence de la résorufine, rendant le composé **59** non luminescent. En milieu aqueux, le plomb (II) hydrolyse la liaison phosphate-*p*-nitrophénol, ce qui permet au fluorophore de s'exprimer.

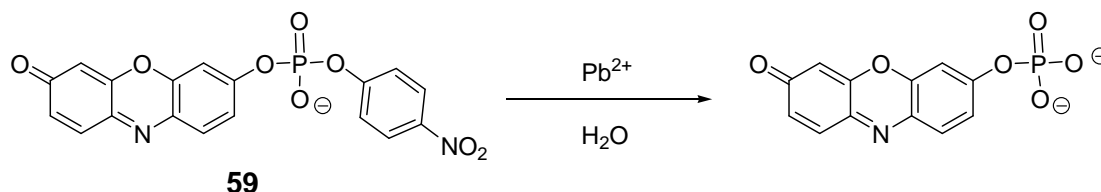


Schéma 14 : Action en milieu aqueux du plomb (II) sur le composé **59**.

Le composé **60** est constitué d'une molécule de alizarine (fluorophore) qui (à $6,5 < \text{pH} < 8,5$), qui est coordonné à l'acide phénylboronique (Schéma 15).⁸⁰ Le composé **60** est fluorescent (H_2O , $\text{pH} = 7,4$, $\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{em}} = 580 \text{ nm}$). L'addition de différents cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} et Al^{3+}) donne lieu à une diminution de la luminescence pour le plomb (II), l'aluminium (III), le cuivre (II), le zinc (II) le nickel (II) et le cobalt (II). Cette diminution de la fluorescence est expliquée par le déplacement de l'acide phénylboronique par le cation et par un effet de métaux lourds (interaction spin-orbite entre les molécules aromatiques et les métaux lourds pouvant amener à une annihilation de la luminescence⁸¹).

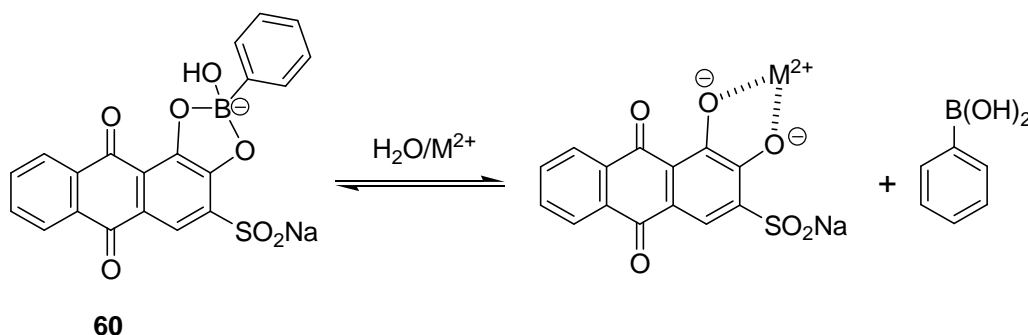


Schéma 15 : Déplacement de l'acide boronique par un cation.

Nous voyons, au travers de ces exemples, que la détection du plomb (II) a imposé la mise en place de stratégies relativement sophistiquées dans la conception de sondes moléculaires fluorescentes adaptées à ce cation. En revanche, à notre connaissance, il existe peu d'exemples de complexes organométalliques à base de métaux de transition pour la reconnaissance du plomb (II) par luminescence, à ce jour. De façon intéressante, les sondes sont élaborées sur des systèmes relativement simples que nous allons décrire maintenant.

3. Complexes organométalliques pour la détection du plomb (II).

Les dérivés du rhénium sont connus pour leurs bonnes propriétés de luminescence.^{82,83} Yam *et al.* ont décrit un complexe de rhénium (I) à ligands carbonyle, pyridine et phénanthroline.⁸⁴ Ce dernier peut être substitué par des macrocycles polyéther intégrant plusieurs atomes de soufre ou de sélénium. Par exemple, le complexe **61** comporte un ligand phénanthroline substitué par un macrocycle de type thioéther-15-crown-5. Les auteurs ont étudié les capacités du complexe **61** à coordiner divers cations de métaux (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Na^+ , Zn^{2+} , Ag^+ et Mg^{2+}) dans l'acétonitrile à température ambiante (Schéma 16). En absence de cation, le complexe **61** est non phosphorescent du fait de l'existence d'un transfert d'électron causé par la présence des hétéroatomes.

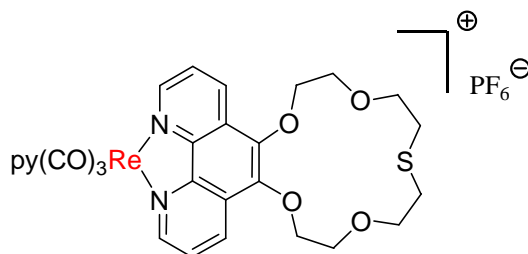


Schéma 16 : Complexe 61.

Le plomb (II) provoque de faibles changements sur le spectre d'absorption, mais la présence d'un point isosbestique ($\lambda = 397 \text{ nm}$) indique l'équilibre entre deux espèces (Figure 29 gauche). Ces changements en spectrométrie d'absorption s'accompagnent par une augmentation de l'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 397 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 555 \text{ nm}$, $\phi = 0,34$) (Figure 29 droite). L'émission est attribuée à l'état triplet MLCT ($d\pi(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{pyridine})$). Ces changements sont observés uniquement dans le cas du plomb (II) et les constantes de stabilité en absorption et en émission sont identiques ($\log K_{\text{S}_{\text{Abs}}} = 3,26 \pm 0,01$ et $\log K_{\text{S}_{\text{Em}}} = 3,27 \pm 0,01$).

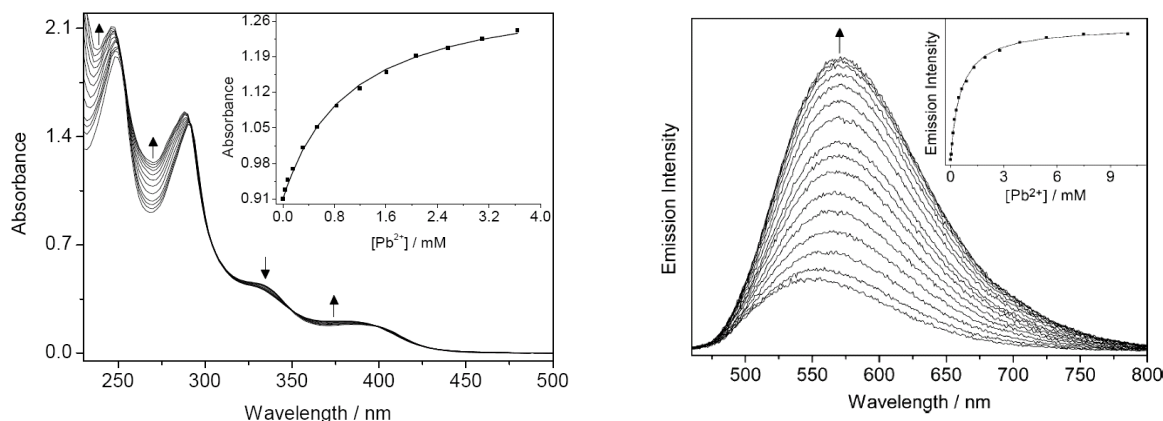


Figure 29 : Gauche : spectre d'absorption de **61** en présence d'une quantité croissante de Pb^{2+} ; Droite : spectre d'émission de **61** avec une quantité croissante de Pb^{2+} .

Chi *et al.* ont décrit la même année un complexe d'iridium à ligands bis(phénylpyrazole) et bipyridylpyrazole.⁸⁵ Les auteurs ont étudié la coordination du plomb (II) avec le complexe **62** (Figure 30 gauche) par spectrométrie d'absorption et d'émission dans l'acétonitrile à température ambiante. En l'absence de cation, le complexe **62** présente un spectre de phosphorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 485 \text{ nm}$, $\tau = 70 \text{ ns}$, $\phi = 0,04$). L'addition du plomb (II) provoque de faibles changements sur le spectre d'absorption mais la luminescence est diminuée de manière drastique (Figure 30 droite). L'émission serait piégée parce que la complexation du plomb (II) affecterait la géométrie du complexe, ce qui, selon les auteurs, provoquerait un basculement du couplage intersystème vers un autre niveau de plus basse énergie dont la désactivation serait non radiative.

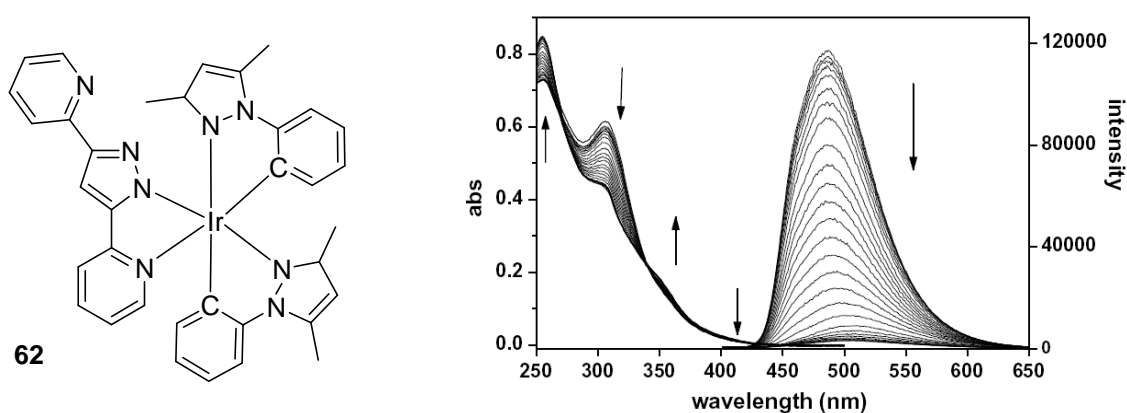


Figure 30 : Gauche : complexe **62** ; Droite : spectre d'absorption et de luminescence du complexe **62** en présence de plomb (II).

Les auteurs proposent que la coordination a lieu entre l'atome d'azote de la pyridine libre et l'atome d'azote du pyrazole non complexé à l'iridium, comme le montre la structure obtenue par diffraction des rayons X (Figure 31).

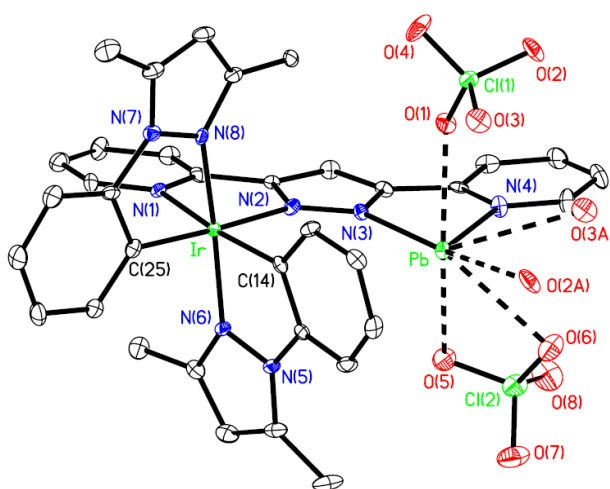


Figure 31 : Dessin ORTEP du complexe **62** avec $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$.

Récemment, un complexe ayant un ferrocène substitué par un benzimidazole (**63**, Figure 32 gauche) a été proposé pour la détection de plomb (II). Ce complexe est très intéressant car il montre une réponse spécifique pour le plomb (II) par spectrométrie de fluorescence, colorimétrie et par voie électrochimique.⁸⁶ La coordination du plomb provoque une augmentation du potentiel d'oxydation du ferrocène (de $E_{1/2} = 0,59$ V à $E'_{1/2} = 0,79$ V, par rapport à ECS). La présence de plomb (II) la solution du complexe **63**, initialement incolore, devient orange. En spectrométrie de fluorescence, le complexe devient émissif ($\lambda_{em} = 364-377$ nm, CH₃CN, 298 K). De plus, en spectrométrie de fluorescence le complexe **63** montre être capable de discriminer le plomb (II) vis-à-vis d'autres cations de métaux de transition tels que le mercure (II), le cadmium (II), le zinc (II), cuivre (II), manganèse (II), nickel (II) et le fer (II) (Figure 32 droite).

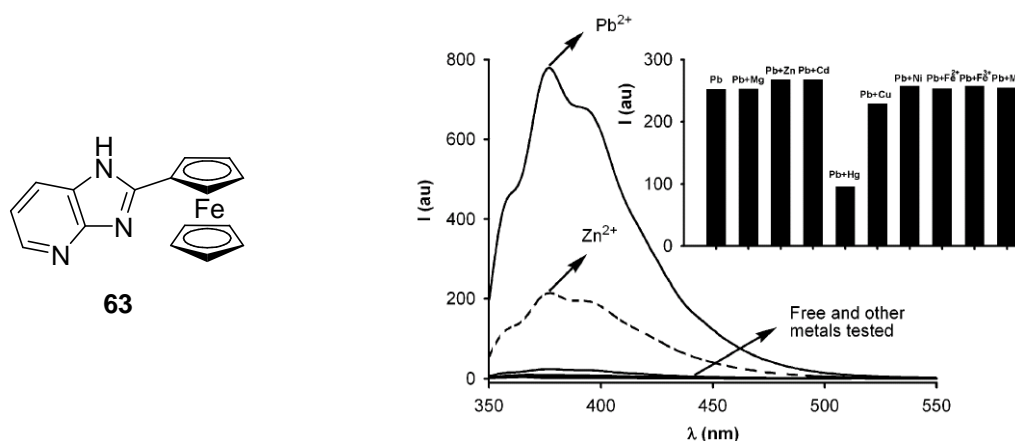


Figure 32 : Droite complexe 63 ; gauche : spectre d'émission du complexe 63 en présence de cations de métaux de transition, encadré : ration de fluorescence et expérience de compétition entre Pb^{2+}/MN^{2+} .

Ces exemples de complexes simples, quoique peu nombreux, montrent qu'il existe des possibilités de développer des récepteurs de plomb (II) permettant une sélectivité significative vis-à-vis de ce cation. Peu de systèmes phosphorescents aptes à la reconnaissance du plomb (II) ont été décrits, il est donc intéressant d'explorer ce domaine.

Références bibliographiques :

- (1) Valeur, B. *Fluorescence moléculaire*; De Boeck Larquier s. a., **2004**.
- (2) McGarrah, J. E.; Kim, Y.-J.; Hissler, M.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4510-4511.
- (3) McGarrah, J. E.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4355-4365.
- (4) Chan, C.-W.; Cheng, L.-K.; Che, C.-M. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *132*, 87-97.
- (5) Clark, M. L.; Green, R. L.; Johnson, O. E.; Fanwick, P. E.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9410-9418.
- (6) Peyratout, C. S.; Aldridge, T. K.; Crites, D. K.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4484-4489.
- (7) Rachford, A. A.; Hua, F.; Adams, C. J.; Castellano, F. N. *Dalton Trans.* **2009**, 3950-3954.
- (8) Scarpaci, A.; Monnereau, C.; Hergue, N.; Blart, E.; Legoupy, S.; Odobel, F.; Gorfo, A.; Perez-Moreno, J.; Clays, K.; Asselberghs, I. *Dalton Trans.* **2009**, 4538-4546.
- (9) Williams, G. J. A.; Develay, S.; Rochester, D. L.; Murphy, L. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252*, 2596-2611.
- (10) Williams, J. A. G. *Topics in Current Chemistry* **2007**, *281*, 205-268.
- (11) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Chimie Inorganique*; HapperCollins College publishers, 1996.
- (12) Maestri, M.; Sandrini, D.; Balzani, V.; Maeder, U.; Von Zelewsky, A. *Inorg. Chem.* **2002**, *26*, 1323-1327.
- (13) Sandrini, D.; Maestri, M.; Balzani, V.; Chassot, L.; Von Zelewsky, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *109*, 7720-7724.
- (14) Ballardini, R.; Varani, G.; Indelli, M. T.; Scandola, F. *Inorg. Chem.* **2002**, *25*, 3858-3865.
- (15) Barigelletti, F.; Sandrini, D.; Maestri, M.; Balzani, V.; Von Zelewsky, A.; Chassot, L.; Jolliet, P.; Maeder, U. *Inorg. Chem.* **2002**, *27*, 3644-3647.
- (16) Webb, D. L.; Ancarani Rossiello, L. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2213-2218.
- (17) Kvam, P.-I.; Puzyk, M. V.; Balashev, K. P.; Songstad, J. *Acta Chem. Scand.* **1995**, *49*, 335-343.
- (18) Brooks, J.; Babayan, Y.; Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3055-3066.
- (19) Yam, V. W.-W.; Tang, R. P.-L.; Wong, K. M.-C.; Kung-Kai, X.-X. L.; Zhu, C. N. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4066-4076.
- (20) Che, C.-M.; Fu, W.-F.; Lai, S.-W.; Hou, Y.-J.; Liu, Y.-L. *Chem. Comm.* **2003**, 118-119.
- (21) Lai, S. W.; Chan, M. C. W.; Cheung, T. C.; Peng, S. M.; Che, C. M. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4046-4055.
- (22) Lu, W.; Mi, B. X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C. M.; Zhu, N.; Lee, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958-4971.
- (23) Castellano, F. N.; Pomestchenko, I. E.; Shikhova, E.; Hua, F.; Muro, M. L.; Rajapakse, N. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1819-1828.
- (24) Hissler, M.; Connick, W. B.; Geiger, D. K.; McGarrah, J. E.; Lipa, D.; Lachicotte, R. J.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 447-457.
- (25) Whittle, C. E.; Weinstein, J. A.; George, M. W.; Schanze, K. S. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4053-4062.
- (26) Wadas, T. J.; Lachicotte, R. J.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3772-3778.
- (27) Hua, F.; Kinayyigit, S.; Cable, J. R.; Castellano, F. N. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 471-473.

- (28) Hua, F.; Kinayyigit, S.; Cable, J. R.; Castellano, F. N. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4304-4306.
- (29) Ziessel, R.; Seneclauze, J. B.; Ventura, B.; Barbieri, A.; Barigelletti, F. *Dalton Trans.* **2008**, 1686-1688.
- (30) Ventura, B.; Barbieri, A.; Barigelletti, F.; Batcha Seneclauze, J.; Retailleau, P.; Ziessel, R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7048-7058.
- (31) Morgan, G. T.; Burstall, F. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 1948-2000.
- (32) Lippard, S. J. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *11*, 211-217.
- (33) Bailey, J. A.; Hill, M. G.; Marsh, R. E.; Miskowski, V. M.; Schaefer, W. P.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **2002**, *34*, 4591-4599.
- (34) Aldridge, T. K.; Stacy, E. M.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **2002**, *33*, 722-727.
- (35) Zhou, X.; Zhang, H.-X.; Pan, Q.-J.; Xia, B.-H.; Tang, A.-C. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8809-8818.
- (36) Liu, X.-J.; Feng, J.-K.; Meng, J.; Pan, Q.-J.; Ren, A.-M.; Zhou, X.; Zhang, H.-X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 1856-1866.
- (37) Yam, V. W.-W.; Tang, R. P.-L.; Wong, K. M.-C.; Cheung, K.-K. *Organometallics* **2001**, *20*, 4476-4482.
- (38) Yang, Q.-Z.; Wu, L.-Z.; Wu, Z.-X.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5653-5655.
- (39) Wong, K. M.-C.; Tang, W.-S.; Lu, X.-X.; Yam, V. W.-W. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1492-1498.
- (40) Ma, D.-L.; Shum, T. Y.-T.; Zhang, F.; Che, C.-M.; Yang, M. *Chem. Comm.* **2005**, 4675-4677.
- (41) Monnereau, C.; Gomez, J.; Blart, E.; Odobel, F.; Wallin, S.; Fallberg, A.; Hammarstrom, L. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4806-4817.
- (42) Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Zhu, N.; Lee, S.-T.; Che, C.-M. *Chem. Comm.* **2002**, 206-207.
- (43) Schneider, J.; Du, P.; Jarosz, P.; Lazarides, T.; Wang, X.; Brennessel, W. W.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4306-4316.
- (44) Shao, P.; Li, Y.; Azenkeng, A.; Hoffmann, M. R.; Sun, W. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2407-2419.
- (45) Clark, M. L.; Diring, S.; Retailleau, P.; McMillin, David R.; Ziessel, R. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7168-7179.
- (46) Yamaguchi, T.; Yamazaki, F.; Ito, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 743-744.
- (47) Yamaguchi, T.; Yamazaki, F.; Ito, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7405-7406.
- (48) Yam, V. W.-W.; Wong, K. M.-C.; Zhu, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6506-6507.
- (49) Miskowski, V. M.; Houlding, V. H. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4446-4452.
- (50) Lo, H.-S.; Yip, S.-K.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Dalton Trans.* **2007**, 4386-4389.
- (51) Yam, V. W.-W.; Chan, K. H.-Y.; Wong, K. M.-C.; Chu, B. W.-K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6169-6173.
- (52) Camerel, F.; Ziessel, R.; Donnio, B.; Bourgogne, C.; Guillon, D.; Schmutz, M.; Iacovita, C.; Bucher, J.-P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2659-2662.
- (53) Rurack, K.; Resch-Genger, U. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 116-127.
- (54) Wong, K.-H.; Chan, M. C.-W.; Che, C.-M. *Chem. A Eur. J.* **1999**, *5*, 2845-2849.
- (55) Yang, Q.-Z.; Wu, L.-Z.; Zhang, H.; Chen, B.; Wu, Z.-X.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5195-5197.
- (56) Arm, K. J.; Leslie, W.; Williams, J. A. G. *Inorg. Chimi. Acta* **2006**, *359*, 1222-1232.

- (57) Kar-Ho, W.; Michael Chi-Wang, C.; Chi-Ming, C. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2845-2849.
- (58) Wei, L.; Michael, C. W. C.; Nianyong, Z.; Chi-Ming, C.; Zhike, H.; Kwok-Yin, W. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 6155-6166.
- (59) Evans, R. C.; Douglas, P.; Williams, J. A. G.; Rochester, D. L. *J. Fluorescence* **2006**, *16*, 201-206.
- (60) Wadas, T. J.; Wang, Q.-M.; Kim, Y.-j.; Flaschenreim, C.; Blanton, T. N.; Eisenberg, R. *J. Am. Soc. Chem.* **2004**, *126*, 16841-16849.
- (61) Siu, P. K. M.; Lai, S.-W.; Lu, W.; Zhu, N.; Che, C.-M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 2749-2752.
- (62) Tang, W.-S.; Lu, X.-X.; Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2714-2720.
- (63) Yam, V. W.-W.; Tang, R. P. L.; Wong, K. M. C.; Cheung, K. K. *Organometallics* **2001**, *20*, 4476-4482.
- (64) Lo, H. S.; Yip, S. K.; Wong, K. M. C.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Organometallics* **2006**, *25*, 3537-3540.
- (65) Kim, S. K.; Lee, D. H.; Hong, J.-I.; Yoon, J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 23-31.
- (66) Chae, M.-Y.; Yoon, J.; Czarnik, A. W. *J. Mol. Recognit.* **1996**, *9*, 297-303.
- (67) Chen, C.-T.; Huang, W.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6246-6247.
- (68) Grabchev, I.; Chovelon, J.-M.; Qian, X. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 337-340.
- (69) Grabchev, I.; Qian, X.; Bojinov, V.; Xiao, Y.; Zhang, W. *Polymer* **2002**, *43*, 5731-5736.
- (70) Ha-Thi, M.-H.; Penhoat, M.; Drouin, D.; Blanchard-Desce, M.; Michelet, V.; Leray, I. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5941-5950.
- (71) He, Q.; Miller, E. W.; Wong, A. P.; Chang, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9316-9317.
- (72) Kwon, J. Y.; Jang, Y. J.; Lee, Y. J.; Kim, K. M.; Seo, M. S.; Nam, W.; Yoon, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10107-10111.
- (73) Xia, W.-S.; Schmehl, R. H.; Li, C.-J.; Mague, J. T.; Luo, C.-P.; Guldi, D. M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 833-843.
- (74) Deo, S.; Godwin, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *122*, 174-175.
- (75) Liu, J.; Lu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6642-6643.
- (76) Lu, Y.; Liu, J.; Li, J.; Bruesehoff, P. J.; Pavot, C. M. B.; Brown, A. K. *Biosens. Bioelectron.* **2003**, *18*, 529-540.
- (77) Métivier, R.; Leray, I.; Valeur, B. *Chem. Comm.* **2003**, 996-997.
- (78) Métivier, R.; Leray, I.; Valeur, B. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4480-4490.
- (79) Sun, M.; Shangguan, D.; Ma, H.; Nie, L.; Li, X.; Xiong, S.; Liu, G.; Thiemann, W. *Biopolymers* **2003**, *72*, 413-420.
- (80) Kubo, Y.; Ishida, T.; Kobayashi, A.; James, T. D. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2889-2895.
- (81) McClure, D. S. *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 682-686.
- (82) Morse, D. L.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3931-3934.
- (83) Wrighton, M.; Morse, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 998-1003.
- (84) Li, M.-J.; Ko, C.-C.; Duan, G.-P.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Organometallics* **2007**, *26*, 6091-6098.
- (85) Ho, M.-L.; Cheng, Y.-M.; Wu, L.-C.; Chou, P.-T.; Lee, G.-H.; Hsu, F.-C.; Chi, Y. *Polyhedron* **2007**, *26*, 4886-4892.
- (86) Zapata, F.; Caballero, A.; Espinosa, A.; Tarraga, A.; Molina, P. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 41-44.

CHAPITRE II :
Synthèse et caractérisation d'un complexe de platine (II)
cyclométallé à ligand acétylure de dipicolylaniline.
Application à la détection de cations métalliques.

1. Introduction.

Dans le cadre de notre recherche d'acétylures de platine (II) luminescents originaux aptes à la coordination de cations métalliques, nous avons cherché à synthétiser un complexe reprenant un principe connu : le transfert d'électron photoinduit (PET). Ce phénomène de transfert d'électron, d'un donneur vers un accepteur, est responsable de l'inhibition de la luminescence à l'état excité (Figure 1).

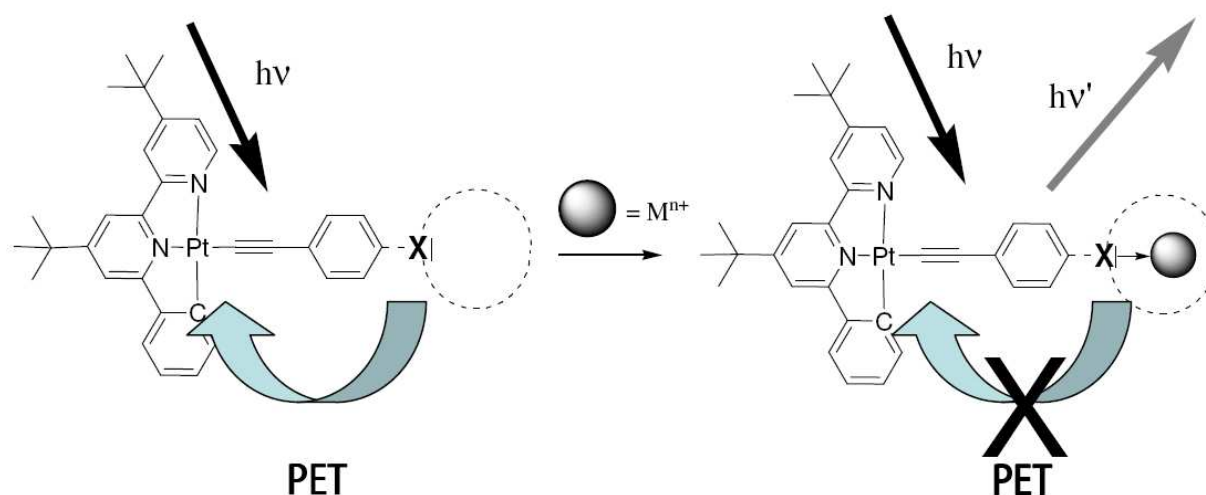


Figure 1 : Principe de la reconnaissance.

Notre choix de récepteur s'est porté sur la dipicolylaniline (DPA) qui est apte à coordonner des métaux de transition tels le cadmium (II) et le zinc (II).¹⁻⁴ La présence des trois atomes d'azote potentiellement coordinants (Schéma 1), en particulier l'amine lié au phényle, et le positionnement judicieux de l'éthynyle en *para* de l'amine en fait un bon candidat en tant que récepteur. Il est attendu que le complexe soit non ou peu émissif à température ambiante mais que la coordination d'un cation métallique permette à la luminescence de s'exprimer.

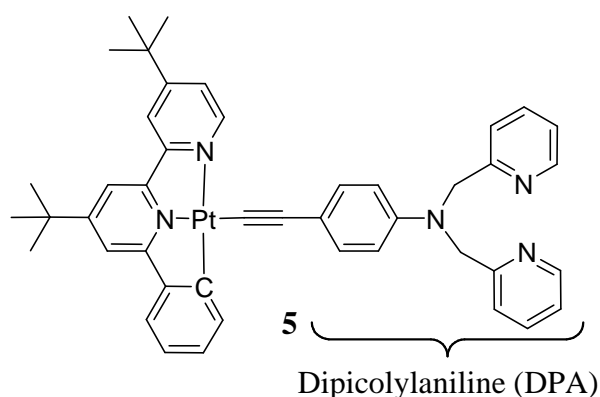


Schéma 1 : Complexe 5.

Dans une première partie le principe du PET sera présenté ainsi que des exemples publiés sur l'utilisation du motif DPA pour la détection de cations de métaux de transition. Ensuite, je présenterai la synthèse du complexe intégrant ce motif DPA et sa caractérisation par spectroscopie RMN ^1H . Après avoir étudié les propriétés photophysiques de ce composé, nous examinerons son affinité vis-à-vis des cations de métaux de transition en absorption puis en luminescence.

2. Inhibition de la luminescence et exemples de composés incorporant le motif DPA.

2.1. Transfert d'électron photoinduit (PET).

Le transfert d'électron photoinduit (PET) intermoléculaire, responsable de l'inhibition de la luminescence, apparaît à l'état excité.⁵⁻⁸ Il peut résulter d'un processus de réduction ou d'oxydation, selon que la molécule à l'état excité possède un caractère accepteur ou donneur d'électrons (Figure 2). Dans le premier cas, l'inhibiteur (donneur) va réduire l'espèce excitée en peuplant la HOMO de ce dernier (Figure 2 A). Dans le second cas, l'inhibiteur joue le rôle d'accepteur d'électrons et l'espèce excitée peuple la LUMO de l'inhibiteur (Figure 2 B).

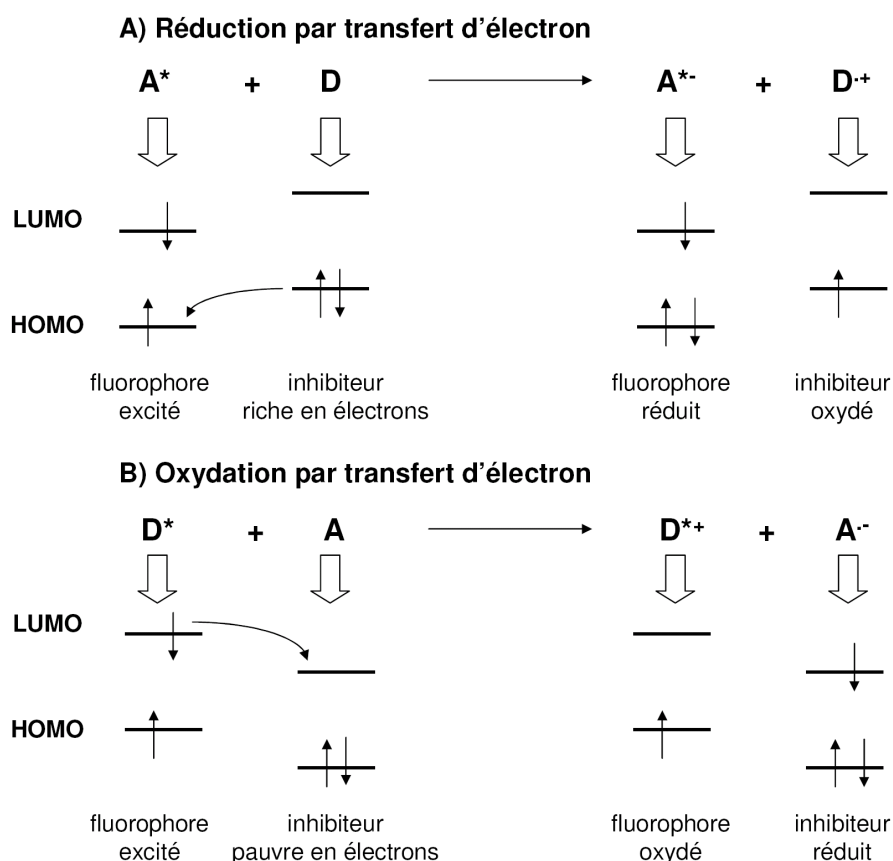


Figure 2 : Illustration du transfert d'électron réducteur et oxydant. A) Le fluorophore excité (A^*) a une lacune électronique au niveau de la HOMO de plus basse énergie que la HOMO du donneur (D). Elle est comblée par un donneur (D). Le fluorophore ainsi réduit (A^{*-}) ne peut plus revenir à son état fondamental par des transitions radiatives. B) Le fluorophore excité a la LUMO peuplée de plus haute énergie que la LUMO de l'accepteur. Un transfert d'électron de la LUMO de D^* vers la LUMO de A est possible. Le fluorophore ainsi oxydé ne peut plus revenir à son état fondamental par des transitions radiatives.

Les acétylures de platine (II) à ligand phénylbipyridine ou terpyridine ont un état excité de plus basse énergie basé sur les transferts de charge du métal vers le ligand cyclométallé (MLCT) et de l'éthylnylaromatique (L') vers le ligand cyclométallé (L'LCT). Ainsi, le centre métallique est appauvri en électrons et joue le rôle d'accepteur. Dans le cas où il se trouve environné d'un groupement riche en électrons ou électro-donneur, par exemple sur le ligand acétylénique, il peut exister un transfert d'électron photoinduit qui inhibe l'émission.^{7,8} Lors de la coordination d'un cation faisant participer le groupe électrodonneur, le processus est bloqué et le complexe devient émissif. Cette approche peut être utilisée pour la conception de sondes moléculaires.

On peut citer le complexe **A**, avec une couronne amino-éther pour récepteur, utilisé en tant que sonde moléculaire pour la détection de cations alcalino-terreux (Schéma 2).⁸ En absence de cation, aucune émission émanant du complexe n'est observée du fait de l'existence du transfert d'électron photoinduit dû à la présence de l'atome d'azote en *para* de l'éthylnyle. Par contre, en présence de magnésium (II), le doublet non liant de l'atome d'azote est engagé dans la coordination du cation et le PET se trouve inhibé et une émission est observée.

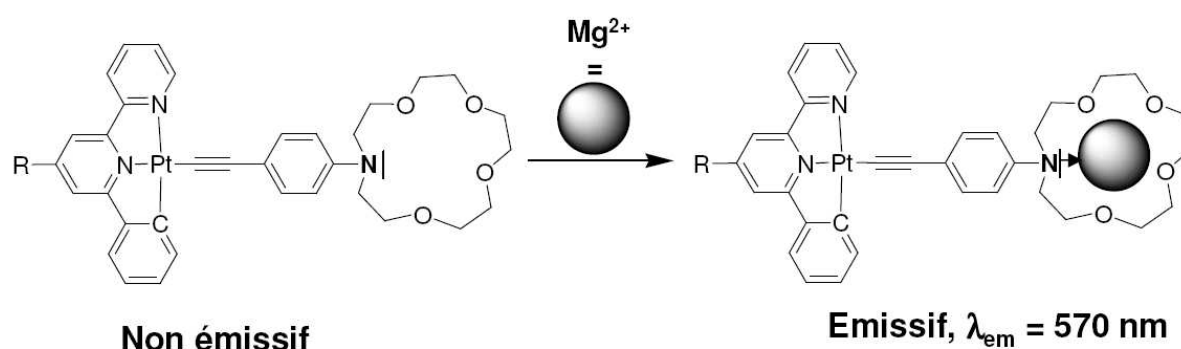


Schéma 2 : Coordination d'un cation inhibant le transfert d'électron, R = -C₆H₄Me (CH₃CN, 298 K).

2.2. Présentation du récepteur dipicolylaniline.

Le motif DPA a été utilisé en tant que récepteur pour des sondes luminescentes organiques^{2,4,9,10,13-17} et organométalliques^{1,3,11,12}. La participation du doublet libre de l'atome d'azote de l'amine à la complexation et son rôle vis-à-vis des propriétés de luminescence seront présentés au travers de trois exemples significatifs.

Un dérivé du dicyanométhylène-4*H*-pyrane (DADPP), substitué par un motif DPA (récepteur) a montré sa sélectivité au zinc (II) dans un mélange éthanol/eau et à température ambiante (Figure 3).¹⁰ En absence de cation, le composé a une bande d'émission dans le visible centrée sur 442 nm. Cette émission est attribuée à l'état singulet des transferts de charge intraligand émanant de l'amine du récepteur DPA et de l'oxygène du phénol vers cycle pyranne (ICT, $n(N/O) \rightarrow \pi^*$ (pyranne)). Le niveau dépeuplé est donc l'amine elle-même : il n'y a pas de transfert d'électron photoinduit (PET). La coordination du zinc (II) induit une diminution de cette luminescence ainsi qu'un déplacement vers le bleu (412 nm). Le déplacement vers les plus hautes énergies du spectre d'émission est dû à la diminution du caractère donneur de l'atome d'azote aminé, résultant en une baisse de l'efficacité de l'ICT.

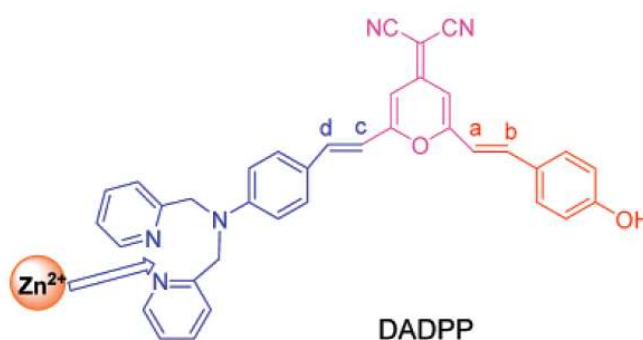


Figure 3 : Dérivé dicyanométhylène-4*H*-pyrane.¹⁰

L'exemple suivant concerne un boradiazaindacène substitué par une DPA via un pont éthylène (Figure 4). Ce système est capable de discriminer le cadmium (II) du zinc (II) par luminescence.¹² Le composé a une bande de luminescence centrée à 656 nm dans un mélange acétone/eau et à température ambiante. Lorsqu'il est ajouté du cadmium (II), la bande d'émission subit un déplacement vers le bleu ainsi qu'une augmentation de la luminescence (de $\phi = 0,12$ à $\phi(Cd^{2+}) = 0,59$).

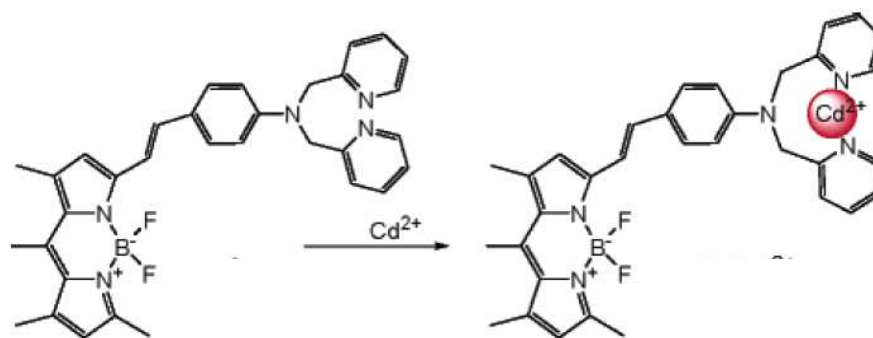


Figure 4 : Complexe de boradiazaindacène.

En absence de cation, la luminescence est attribuée à un transfert de charge intraligand de l'amine de la DPA (donneur) vers le ligand diazaindacène (accepteur) (ICT), ce qui exclu de fait un PET. La coordination sélective du cadmium (II) provoque une baisse du transfert de charge intraligand à cause de la participation à la coordination du doublet non liant de l'amine et le spectre d'émission est déplacé vers le bleu. D'après les auteurs, le composé est le premier à pouvoir distinguer le cadmium (II) du zinc (II) par fluorescence. De plus, il a été utilisé en microscopie pour mettre en évidence la présence de cadmium dans des cellules par fluorescence.

Récemment, Kim *et al.* ont décrit une série de dérivés naphthalimides substitués au niveau de l'atome d'azote de l'amide par un alkyle (éthyle, n-propyle, n-butyle) de dipicolylaniline (Figure 5).¹⁷ Ces composés ont montrés être sélectifs au zinc (II) par spectrométrie de fluorescence dans l'eau et à température ambiante. Ils sont faiblement émissifs à cause d'un PET entre la paire d'électrons non liante de l'atome d'azote (donneur) de l'amine et le naphthalimide (accepteur).

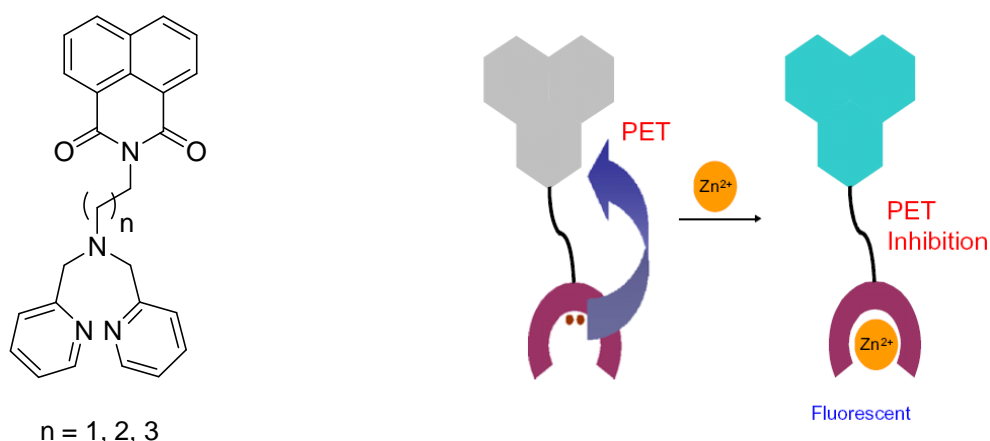


Figure 5 : Gauche : naphthalimide substitué par un alkyle de dipicolylaniline ; droite : principe de la détection par inhibition du transfert d'électron photoinduit (PET).

La coordination du zinc au niveau du DPA provoque une exaltation de la luminescence. Ce comportement est attribué au fait que la paire d'électrons non liante est engagée dans la coordination du cation. Par conséquent, le PET n'est plus possible. De plus, les auteurs constatent que l'efficacité du PET est inversement proportionnelle à la longueur de la chaîne alkyle.

A travers ces trois exemples nous avons vu que la dipicolylaniline (DPA) est un bon donneur d'électron, avec la présence de l'atome d'azote sur le phényle. En effet, dans deux des exemples présentés la luminescence est attribuée à un ICT émanant du doublet non liant de l'atome d'azote de l'amine et dans le dernier cas, le doublet non liant est responsable d'un transfert d'électron à l'état excité (PET) inhibant la luminescence. De plus, le motif DPA est un bon récepteur pour des cations de métaux de transition. La coordination d'un cation permet alors de moduler les propriétés de luminescence en jouant sur le pouvoir donneur de l'atome d'azote aminé (diminution de l'ICT ou du PET).

Nous pensons que le ligand éthynyldipicolylaniline devrait avoir une influence sur les propriétés photophysiques du complexe **5** (Schéma 3) et permettrait de les moduler par la coordination d'un cation au niveau du DPA.

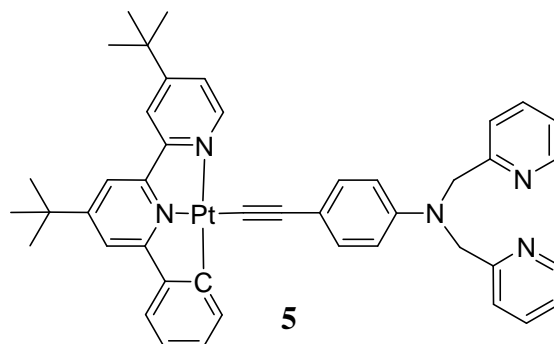


Schéma 3 : complexe 5.

3. Synthèse et caractérisation du complexe 5.

Les acétylures de platine à ligand phénylbipyridine sont obtenus par substitution du ligand chlorure du complexe **8** par un alcyne vrai. La méthode la plus utilisée se déroule dans un mélange dichlorométhane/diisopropylamine, catalysée par l'iodure de cuivre (Schéma 4).¹⁸ D'autres méthodes sont possibles, la réaction peut se dérouler dans un mélange hydroxyde de potassium/méthanol.¹⁹ Dans le cas où l'alcyne est protégé par un groupement silylé, le couplage peut être réalisé avec la déprotection *in situ* de l'alcyne dans une solution de fluorure de potassium dans le méthanol.⁷

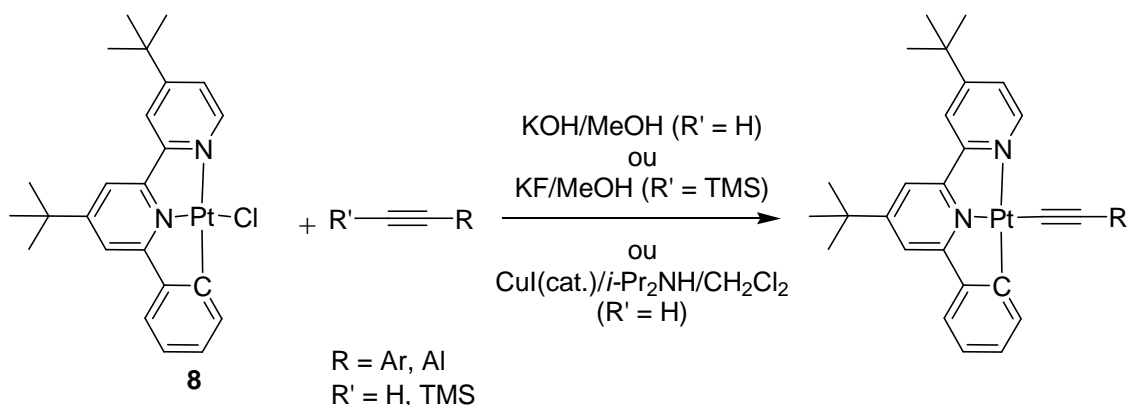


Schéma 4 : Couplage entre le $[\text{C}^{\text{N}^{\text{N}}}\text{]PtCl}$ et un alcyne aromatique ou aliphatique.

L'attaque du phényllithium sur la 4,4'-diterbutyl-2-bipyridyle permet d'obtenir la 6-phényl-4,4'-bis(ter-butyl)-2,2'-bipyridine **7** (Schéma 5).²⁰ Cette dernière est mise en réaction dans un mélange acétonitrile/eau en présence d'un sel de platine (II) et permet d'obtenir le produit **8**.²¹

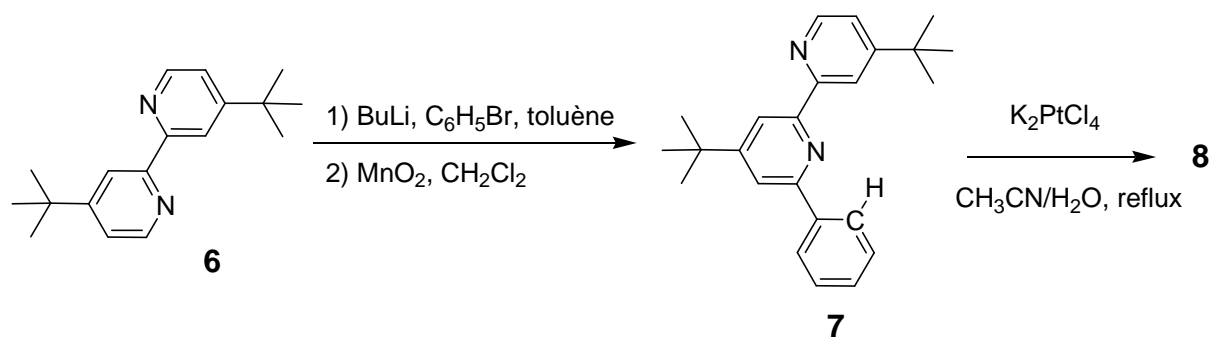


Schéma 5 : Synthèse du complexe $[\text{C}^{\text{N}^{\text{N}}}\text{]PtCl}$.

La synthèse du complexe **5** implique le couplage du complexe **8** et de l'alcyne **4** (Schéma 6). Pour obtenir l'alcyne vrai **4**, l'intermédiaire clé, nous avons utilisé la méthode de Corey-Fuchs sur l'aldéhyde **2**.^{12,22} Ce dernier est issu de la réaction de Wielsmeyer-Haack appliquée au produit **1**. La dipicolylaniline (DPA) provient de la dialkylation de l'aniline par l'hydrochlorure de la 2-(chlorométhyle)pyridine, toutes deux commerciales.²

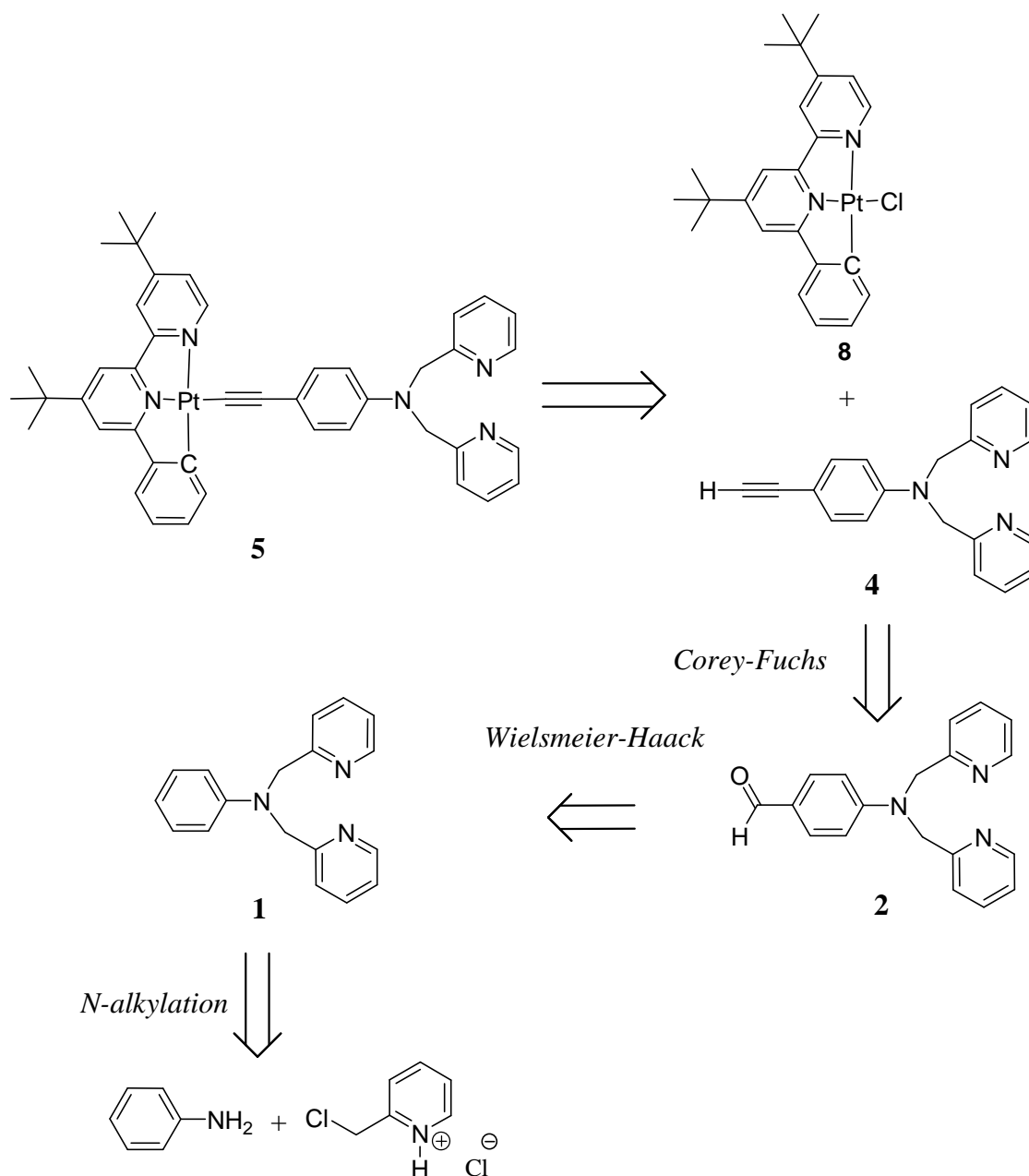


Schéma 6 : Rétrosynthèse pour l'obtention du complexe **5**.

3.1 Synthèse du composé organique éthylnyldipicolylaniline **4**.

L'aniline et l'hydrochlorure de la 2-(chlorométhyle)pyridine sont mis en solution dans un mélange biphasique dichlorométhane/soude (Schéma 7).² Le milieu réactionnel est agité plusieurs jours à température ambiante avant d'être extrait au dichlorométhane. Le mélange dipicolylaniline (**1**), monopicolylaniline (**1'**) et chloropicoline est séparé par chromatographie sur gel de silice. Le produit **1** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche (45 %).

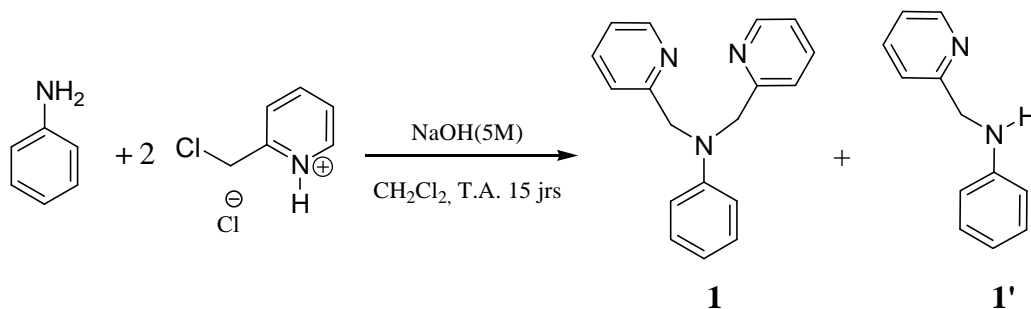


Schéma 7 : Synthèse de la dipicolylaniline **1**.

Après 15 jours de réaction, il reste toujours du produit de monalkylation **1'**. Ceci s'explique par le fort encombrement stérique de l'amine secondaire associé à la baisse de la nucléophilie de celle-ci. Bien que le produit **1'** puisse être remis en réaction après chromatographie séparative, nous avons cherché à augmenter le rendement du produit **1** en adaptant les conditions opératoires de cette étape. Nous avons fait varier les conditions de réaction en introduisant un agent de transfert de phase ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$)¹² ou en travaillant en milieu hétérogène (KOH, diméthoxyéthane)²³. Aucune de ces méthodes n'a montré de meilleurs résultats.

Nous avons utilisé la réaction de formylation de Vilsmeier-Haack pour l'obtention du produit **2** dont la position en *para* de l'aniline est riche en électron.¹² La première étape est la formation de l'agent de formylation par action de l'oxyde de trichlorophosphine sur le diméthylformamide (DMF) qui joue le rôle à la fois de réactif et de solvant, pour donner un cation de type iminium (Schéma 8). Ce dernier subit une attaque nucléophile du carbone en *para* de l'amine. Après retour de l'aromaticité et formation d'un nouvel intermédiaire de type iminium, l'hydrolyse permet d'obtenir l'aldéhyde **2** désiré.

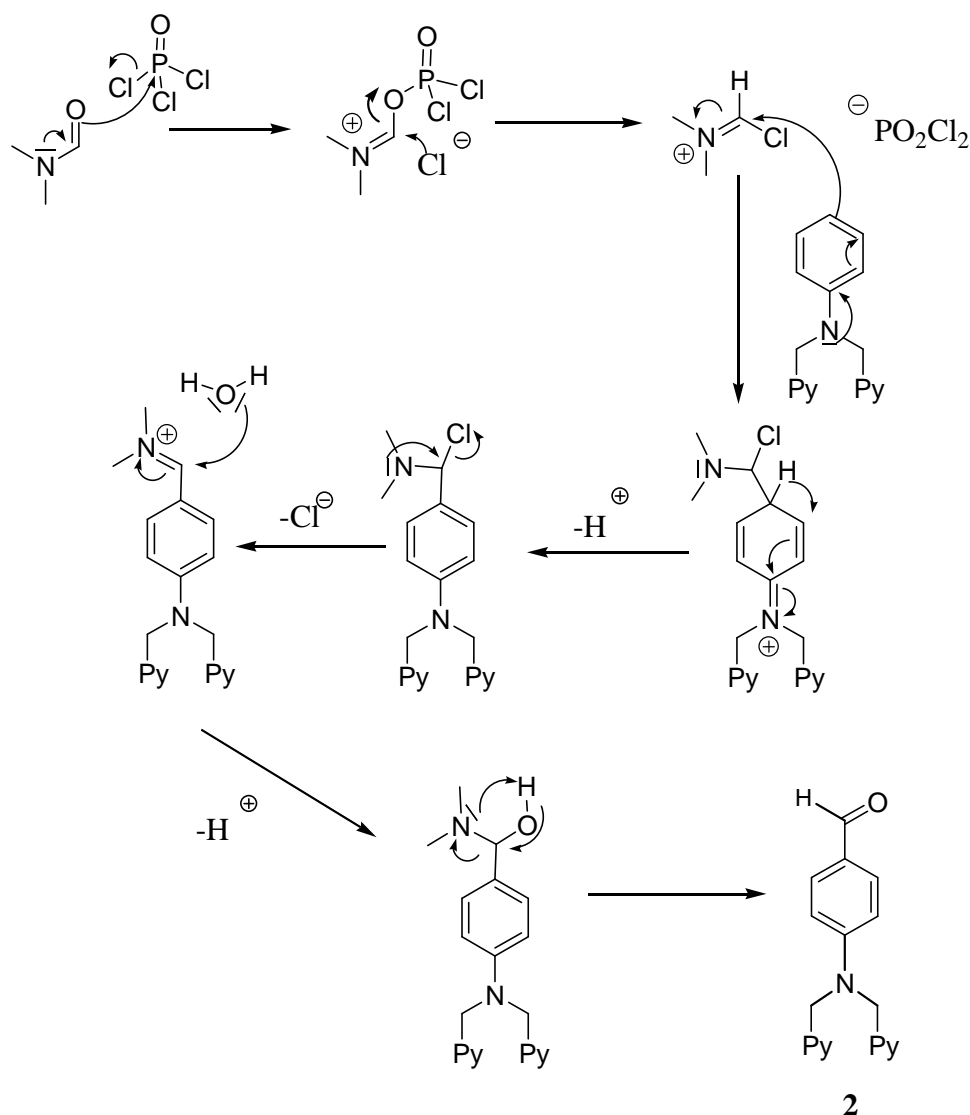


Schéma 8 : Mécanisme de la réaction de Vilsmeier-Haack.

Nous avons effectué cette réaction dans les conditions suivantes : à 0°C, l'oxyde de trichlorophosphine est ajouté au DMF (Schéma 9).¹² Après 30 min d'agitation, le produit **1** est ajouté et la solution est agitée 2h à 90°C. Le milieu réactionnel est hydrolysé, porté à pH basique puis la phase aqueuse est extraite au dichlorométhane. Les solvants sont évaporés et une chromatographie sur gel de silice permet d'obtenir le produit **2** sous la forme d'un solide marron (77 %).

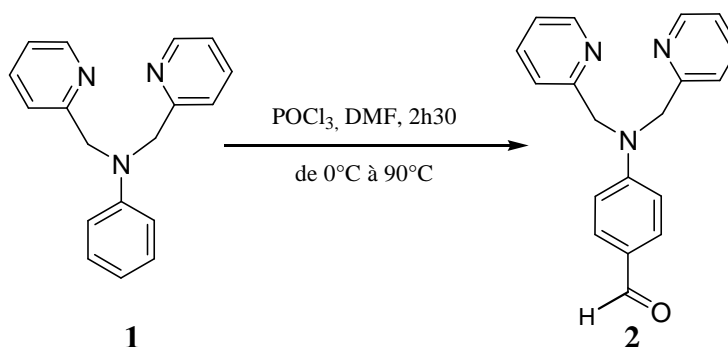


Schéma 9 : Réaction de Wielsmeier-Haack avec le produit 1.

Pour obtenir l'alcyne vrai **4**, nous avons envisagé d'utiliser la méthode de Corey-Fuchs qui se déroule en deux étapes.²⁴ La première permet d'obtenir le dérivé dibromé **3** (Schéma 10).^{22,25,26} Elle commence par la génération *in situ* d'un ylure de dibromométhyl-triphénylphosphine (en équilibre avec le phosphorane correspondant) par l'attaque de la triphénylphosphine sur le tétrabromure de carbone (Schéma 10). S'ensuit une succession d'attaques nucléophiles au cours desquelles du dibrome est généré dans le milieu réactionnel. L'attaque de l'ylure sur l'aldéhyde suit le mécanisme de la réaction de Wittig avec l'intermédiaire cyclique oxaphosphéthane.

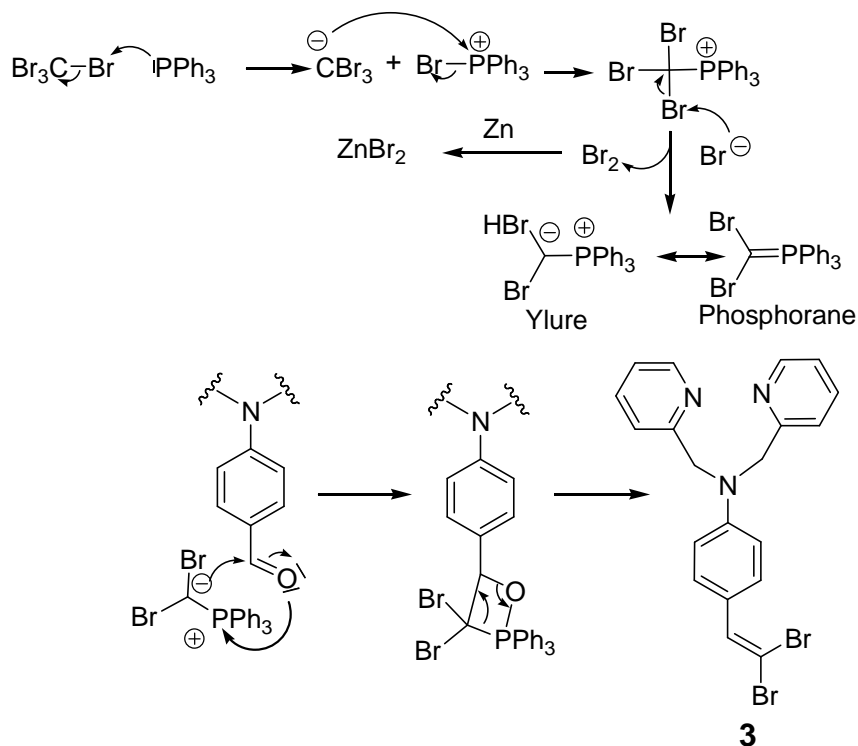


Schéma 10 : Mécanisme de la première étape de la réaction de Corey-Fuchs.

Le mécanisme de la réaction montre la formation de dibrome qui est réduit par le zinc métallique, générant des ions zinciques. Les dérivés de type dipicolylaniline sont connus pour se coordonner à ces cations de façon réversible.^{1,2,10,13,14} Afin de déplacer l'équilibre au détriment du complexe de zinc généré, nous avons choisi d'utiliser un traitement avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. L'amine et les pyridines sont protonées et le produit organique passe en phase aqueuse. Il est récupéré en portant la phase aqueuse à pH basique et extrait au dichlorométhane.

La réaction a été effectuée dans les conditions suivantes (Schéma 11): un mélange de zinc (0), de triphénylphosphine et de tétrabromure de carbone est mis à agiter dans du dichlorométhane distillé. Après 3h d'agitation, l'aldéhyde **2** est ajouté. En fin de réaction, la solution est filtrée puis la phase organique est traitée à l'acide chlorhydrique (1 N). La phase aqueuse est alors portée à pH basique et **3** est extrait au dichlorométhane. Une chromatographie sur gel de silice permet d'obtenir le produit **3** sous la forme d'une poudre blanche (65 %).

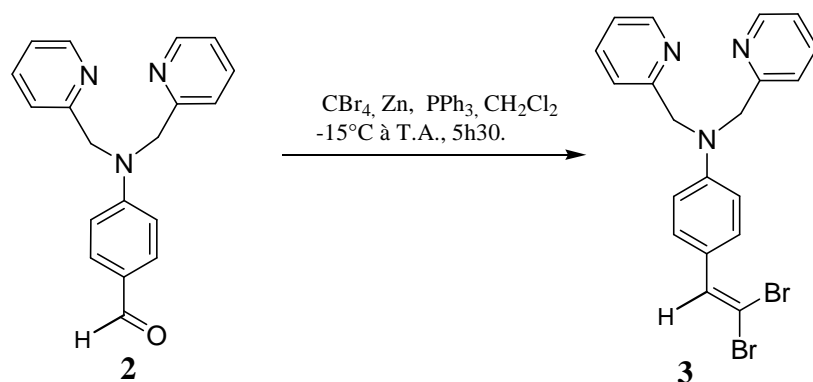


Schéma 11 : Réaction de Corey-Fuchs avec le produit **2**.

La seconde étape de la réaction de Corey-Fuchs consiste à traiter le produit dibromé **3** avec du butyllithium (Schéma 12).²² **3** est mis en solution dans du tétrahydrofurane (THF) à basse température. Le butyllithium est ajouté et la réaction est agitée. L'hydrolyse de la réaction est faite à basse température, puis le milieu est ramené à température ambiante. Après extraction au dichlorométhane et évaporation des solvants, le produit **4** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche (34 %).

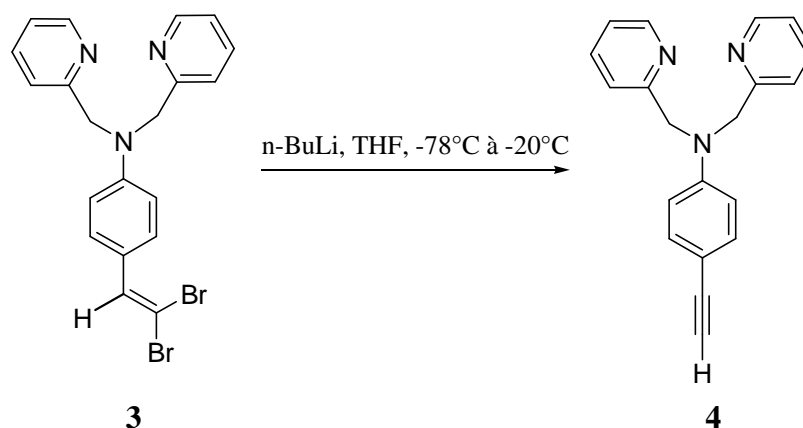


Schéma 12 : Synthèse du composé **4**.

Le faible rendement de cette étape, dont le mécanisme est indiqué ci-dessous (Schéma 13), peut s'expliquer par la faible stabilité de l'anion intermédiaire. En effet, l'effet mésomère donneur de l'atome d'azote enrichit la position *para* en électron, déstabilisant ainsi le carbanion. De plus, le butyllithium étant nucléophile, il est possible qu'une des pyridines en subisse l'attaque. Nous avons donc entrepris d'utiliser une base non nucléophile telle que la diisopropylamidure de lithium, mais le rendement n'a pas été amélioré.²⁶

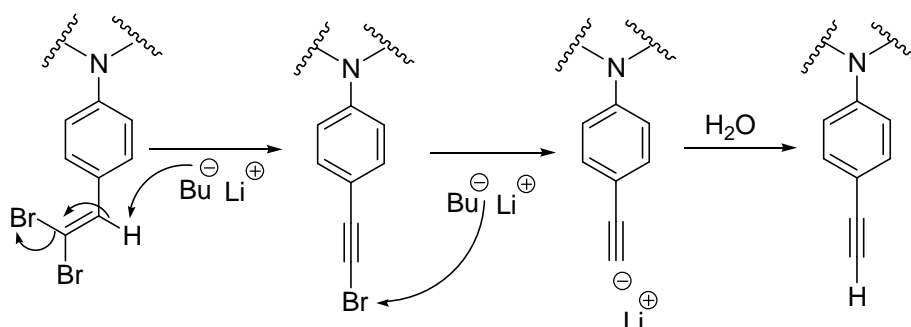


Schéma 13 : Mécanisme de l'échange halogène métal de la réaction de Corey-Fuchs.

3.2. Synthèse du $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]PtCl$.

Le ligand 6-phényl-4,4'-bis(ter-butyl)-2,2'-bipyridine (**7**) est préparé par attaque du phényllithium sur la 4,4'-bis(ter-butyl)-2,2'-bipyridyle.²⁰ L'agent d'arylation est obtenu par action du lithium métallique sur le bromobenzène dans l'éther diéthylique anhydre à température ambiante durant une nuit (Schéma 14). La solution est ensuite transférée par canule sur la 4,4'-bis(ter-butyl)-2,2'-bipyridyle en solution dans le toluène distillé. Ici, le choix du solvant pour l'attaque du nucléophile détermine la mono- (Schéma 15) ou la di-addition ; cette dernière est observée lorsque l'on travaille dans le THF. Après un premier traitement, le brut de réaction est traité avec du dioxyde de manganèse dans du dichlorométhane distillé afin de retrouver l'aromaticité. Après une chromatographie sur gel de silice, la 6-phényl-4,4'-bis(ter-butyl)-2,2'-bipyridine **7** est obtenue avec un rendement de 60%.

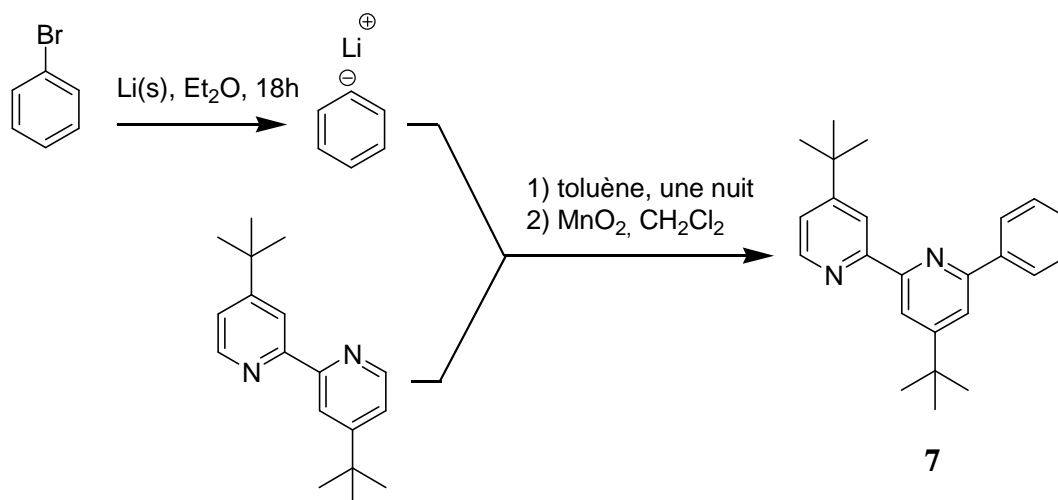


Schéma 14 : Synthèse de 6-phényl-4,4'-bis(ter-butyl)-2,2'-bipyridine.

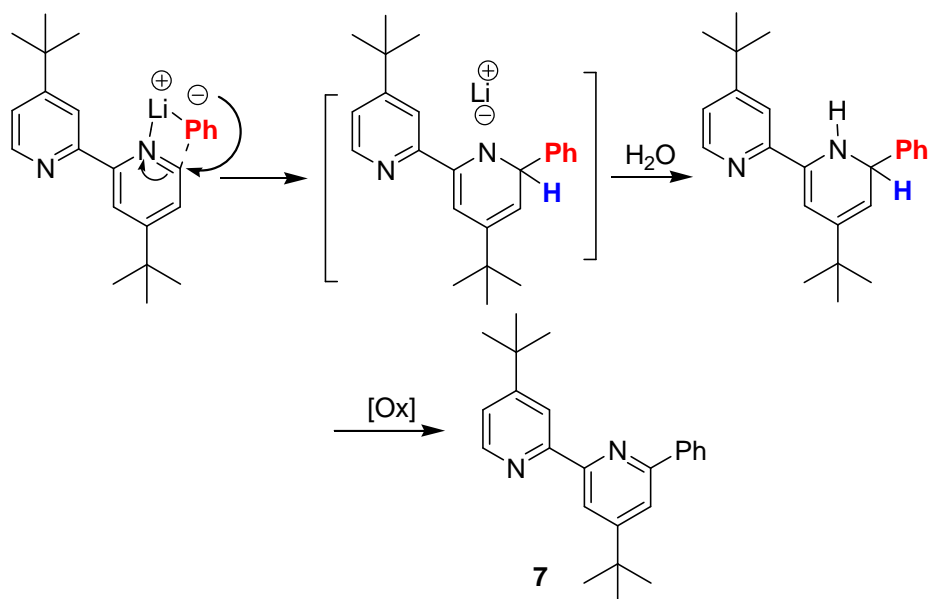


Schéma 15 : Mécanisme de l'attaque du phényle lithium sur la 4,4'-tBu-2,2'-bipyridyle.

La complexation de la phénylbipyridine par le chloroplatinate de potassium (K_2PtCl_4), est réalisée au reflux d'un mélange acétonitrile / eau (Schéma 16).^{21,27-29} Après une nuit, le milieu est filtré sur Büchner et le solide séché. Le chlorure de platine (II) ($[C^N^N]PtCl$) (**7**) est obtenu sous la forme d'une poudre jaune avec un rendement de 60%.

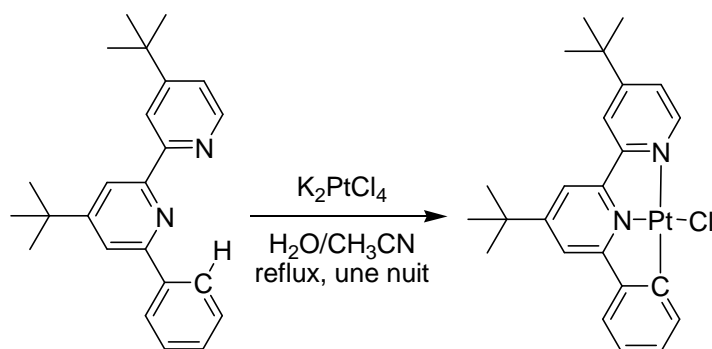


Schéma 16 : Coordination du platine (II) par la phénylbipyridine (**7**).

Le spectre RMN 1H de $[C^N^N]PtCl$ révèle un éclatement des divers signaux et des déplacements chimiques remarquables, notamment du proton H^6 de la pyridine. Ce dernier est fortement déblindé suite à la formation du complexe cyclométallé et il passe de 8,65 ppm à 9,03 ppm (Figure 6).

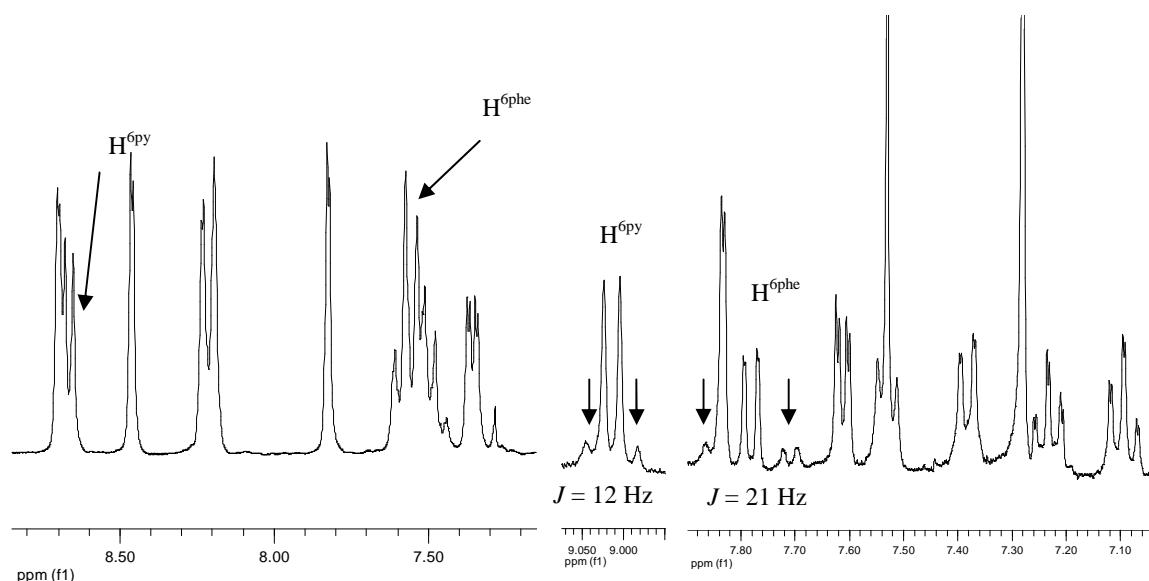


Figure 6 : Extraits du spectre RMN (300 MHz) du proton. Gauche : 6-phényl-4,4'-bis(ter-butyl)-2,2'-bipyridine. Droite : [C^{N^N}]PtCl **8.**

Autre caractéristique de la complexation, le couplage des protons H^{6py} de la pyridine ($J_{Pt-H} \approx 12$ Hz) et H^{6ph} du phényle ($J_{Pt-H} \approx 21$ Hz) avec l'isotope ¹⁹⁵Pt du platine qui a un spin de 1/2 et une abondance 33,8%. Ce couplage fort est une caractéristique des dérivés cyclométallés du Platine (II).

3.3. Synthèse du complexe **5**.

Pour l'obtention du complexe **5**, nous ne pouvons pas utiliser le couplage classique dans les conditions développées par Hagihara *et al.* dans les années 1970, qui met en jeu une déhydrohalogénéation catalysée par le cuivre (I) en présence d'une amine.^{18,30-32} En effet, la DPA et autres dérivés analogues sont connus pour complexer le cuivre (I) et (II).³³⁻³⁶ Nous avons utilisé un mélange de méthanolate de sodium/méthanol. Nous avons développé cette méthode par analogie à l'utilisation de conditions basiques (NaOH/MeOH).¹⁹

L'alcyne vrai **4** est mis en solution dans un mélange méthanolate de sodium/méthanol puis le [C^{N^N}]PtCl **8** est ajouté. Après de deux jours de réaction, le milieu réactionnel est hydrolysé avec de la saumure et la phase aqueuse est extraite au dichlorométhane. Après évaporation des solvants, une chromatographie sur gel de silice suivie d'une recristallisation permet d'obtenir le produit **5** (25 %).

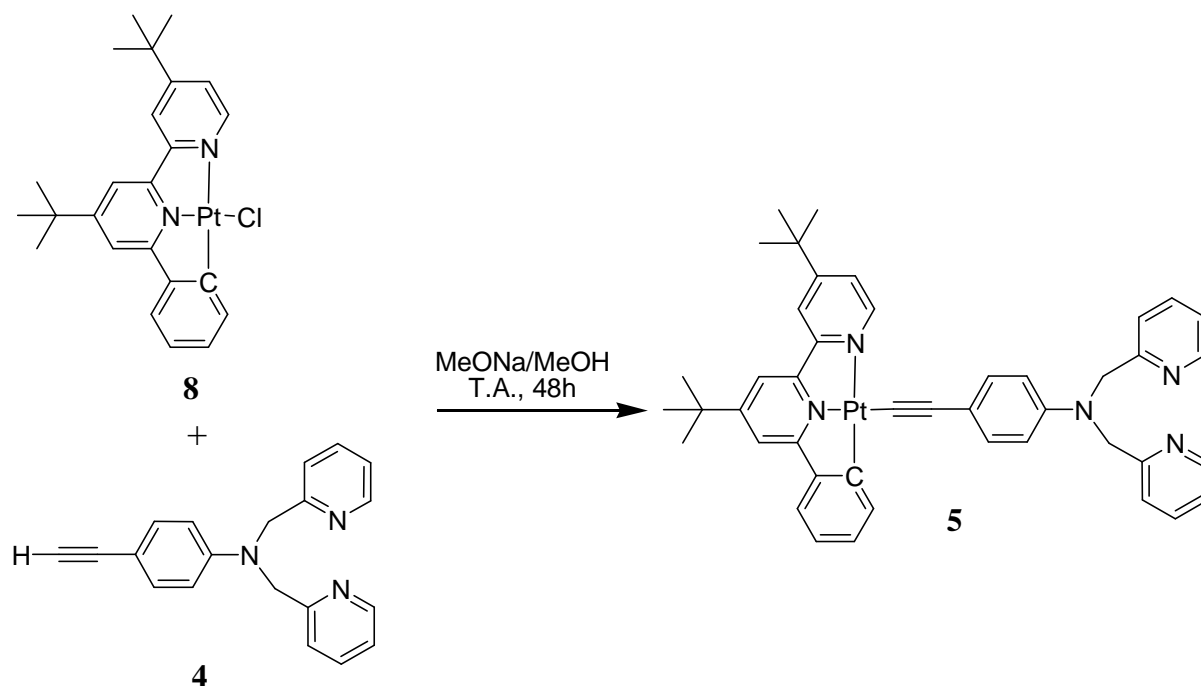


Schéma 17 : Synthèse du complexe 5.

Le rendement de la réaction est faible. Ceci est conforme à des observations antérieures : notamment, il a été remarqué que le couplage entre un alcyne vrai enrichi en électron par effet inductif donneur et un $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]PtCl$ conduisait à des rendements plus faibles.³⁷

4. Propriétés photophysiques du complexe 5.

4.1 Spectrométrie d'absorption.

Le spectre d'absorption du complexe **5** a été réalisé dans l'acétonitrile et à température ambiante (Figure 9). Il montre une première bande d'absorption intense de haute énergie centrée à 295 nm ($36\,900\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et une double bande de faible intensité entre 390 nm et 560 nm ($\lambda_{\text{abs}} = 425\text{ nm}$ ($5\,300\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\text{abs}} = 475\text{ nm}$ ($5\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)).

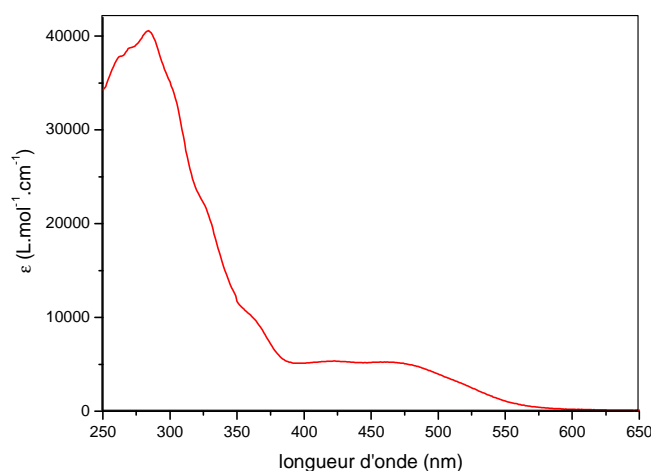


Figure 9 : Spectre d'absorption du complexe **5** (CH_3CN , 298 K).

	λ_{max} (nm) (ϵ , $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
5	295 (36 900) ; 425 (5 300) ; 475 (5 000)

Tableau 1 : Caractéristiques d'absorption du complexe **5** dans CH_3CN , à 298 K.

Les bandes d'absorptions situées entre 250 nm et 375 nm sont attribuées aux transitions intra-ligand (IL et IL', $\pi \rightarrow \pi^*$) par analogie avec les complexes à ligand éthylnyle aromatique ayant des groupes électro-donneurs.^{8,31,37} La double bande entre 390 nm et 560 nm est attribuée aux différents transferts de charges. En effet, les complexes de platine (II) ayant un ligand acétylénique portant un groupement électrodonneur en *para* de l'éthylnyle, tel qu'un alkoxy ou un amino, présentent deux bandes d'absorptions distinctes de basse énergie. Ceci peut être mis en évidence en comparant les complexes **A**, **B** et **C** (Tableau 2).^{8,31}

Complexe	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ (ϵ , L/mol ¹ .cm ⁻¹)
[C ^{^N^N^N}]Pt-C≡C-C ₆ H ₅ A	366 (9 980) ; 434 (5 180) ; 455 (4 940)
[C ^{^N^N^N}]Pt-C≡C-C ₆ H ₄ OMe B	366 (8 510) ; 440 (4 200) ; 465 (4 220)
[C ^{^N^N^N}]Pt-C≡C-C ₆ H ₄ -aza-15-crown-5 C	430 (7 300) ; 500 (8 370)

Tableau 2 : Caractéristiques d'absorption des complexes A, B et C.

Le déplacement vers le rouge entre les complexes **A** et **B** est dû au groupement méthoxy et la bande d'absorption à 465 nm est attribuée au transfert de charge MLCT et L'LCT. La séparation entre ces deux bandes d'absorption est proportionnelle à la capacité du groupement donneur à donner des électrons. En effet, le complexe montre un spectre d'absorption dans lequel les bandes d'absorption ¹MLCT et ¹L'LCT sont nettement séparées puisque la bande à 430 nm est attribuée au premier (¹MLCT) et à 500 nm au second (¹L'LCT).

Les bandes d'absorption MLCT et L'LCT sont fortement déplacées vers le rouge avec la présence de groupe électrodonneur en *para* de l'alcyne (-NR₂ ou -OR). En effet, dans le cas du complexe **A**³¹, les bandes d'absorption attribuées au transfert de charge MLCT et L'LCT sont superposées et centrées à 455 nm alors que dans le cas du complexe **C** les deux bandes d'absorption sont distinctes. Ce déplacement vers le rouge constaté peut s'expliquer par le fait que, dans les complexes **B** et **C**, l'énergie de la HOMO est plus haute du fait de la présence des groupements amino et alkoxy, tandis que la LUMO, centrée sur le ligand phénylbipyridine, n'est pas ou peu affectée. L'écart HOMO-LUMO est alors plus faible et il est observé un déplacement vers le rouge des bandes d'absorption des transferts de charge L'LCT et dans une moindre mesure du transfert de charge MLCT.

Ces constats s'appliquent au complexe **5**, la première bande d'absorption du complexe **5** centrée à 425 nm est attribuée au transfert de charge du métal vers le ligand phénylbipyridine (MLCT, $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*$) et la seconde bande d'absorption centrée sur 475 nm est attribuée au transfert de charge interligand du ligand éthylénique (L') vers le ligand phénylbipyridine (L'LCT, $\pi(\text{C}\equiv\text{C}) \rightarrow \pi^*$).^{8,31,37}

4.2. Spectre d'émission.

Le spectre d'émission du complexe **5** a été réalisé dans l'acétonitrile dégazé à température ambiante. Nous observons une faible émission à 550 nm ($\phi = 0,003$, en prenant $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ comme standard) dont nous n'avons pas pu mesurer la durée de vie. A basse température dans un verre organique (77 K, EtOH/MeOH, 4/1) aucune émission n'est observée.

Ce comportement en émission est connu pour les complexes de platine (II) ayant un ligand acétylénique un groupement électrodonneur ($-\text{NR}_2$ ou $-\text{OR}$). Par exemple les complexes **B** et **C** sont respectivement peu et pas émissifs (Tableau 3).^{8,31}

Complexe	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ (τ/ns ; ϕ)
$[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ A	582 (0,4 ; 0,04)
$[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ B	630 ($\leq 0,1$; $\leq 10^{-3}$)
$[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-aza-4-crown-15}$ C	non émissif

Tableau 3 : Caractéristiques d'émission des complexes A, B et C.

Lorsqu'on irradie le complexe dans les bandes de basses énergies (MLCT ou L'LCT), une lacune électronique est générée au niveau de la HOMO. Cette lacune va être comblée par un transfert d'électron (PET) intramoléculaire émanant de l'hétéroatome.^{5,7,8} Ainsi, l'état excité se trouve piégé et un retour à l'état fondamental par des voies radiatives n'est pas possible. Nous pouvons citer une autre approche qui consiste à considérer que l'irradiation dans la bande d'absorption $^1\text{MLCT}$ va provoquer une lacune dans la HOMO qui va être comblée par mésomérie comme le montre le Schéma 18.^{37,38} Ce phénomène va provoquer un changement d'hybridation de nombreux carbones provoquant de très fortes distorsions au sein du complexe. Ainsi, les complexes retournent à leur état fondamental par des processus non radiatifs.

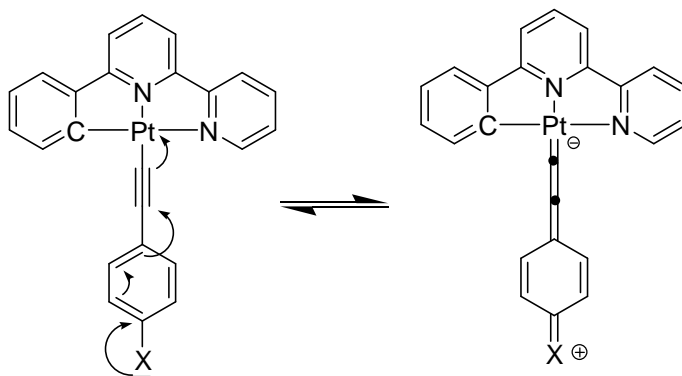


Schéma 18 : Formule limite du déplacement électronique à l'état excité.

5. Etude des propriétés complexantes du complexe 5.

Au cours de cette thèse, les études que nous avons réalisées ont été effectuées selon deux séquences : la première consiste à ajouter une quantité importante de cations métalliques (50 ou 100 équivalents par rapport au récepteur) sur une solution diluée du complexe, dont la concentration est connue, afin de déterminer le ou les cations auxquels la sonde étudiée est sensible. Ensuite, une étude plus fine est réalisée pour ce ou ces cations afin d'établir une échelle de sensibilité qui se traduit par une constante de stabilité (K_s). Nous avons utilisé le logiciel Specfit 32[®] afin de déterminer à partir des spectres UV-visible et d'émission les constantes de stabilité ainsi que les stœchiométries des systèmes formés.

De plus, nous avons étudié le comportement par spectrométrie d'absorption du complexe en présence de 50 ou 100 équivalents de cations alcalino-terreux (Mg^{2+} , Ca^{2+} et Ba^{2+}) et de métaux de transition (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} et Cd^{2+}). Ces cations ont été ajoutés en solutions concentrées de sels de perchlorate dans l'acétonitrile. Les titrations ont été réalisées par ajout progressif du cation en solution, avec un pas allant d'un à dix équivalents. Nous nous sommes intéressés au domaine spectral 300-600 nm, où se situent les bandes d'absorption du complexe. Les études par spectrométrie d'émission sont réalisées de façon similaire.

5.1. A l'état fondamental.

Le complexe **5** a été mis successivement en présence de 50 équivalents de différents cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} et Cd^{2+}) (10^{-5} M, 298 K, CH_3CN) sous forme de sels de perchlorate afin de mettre en évidence leur coordination. Les spectres d'absorption montrent des changements significatifs (Figure 10).

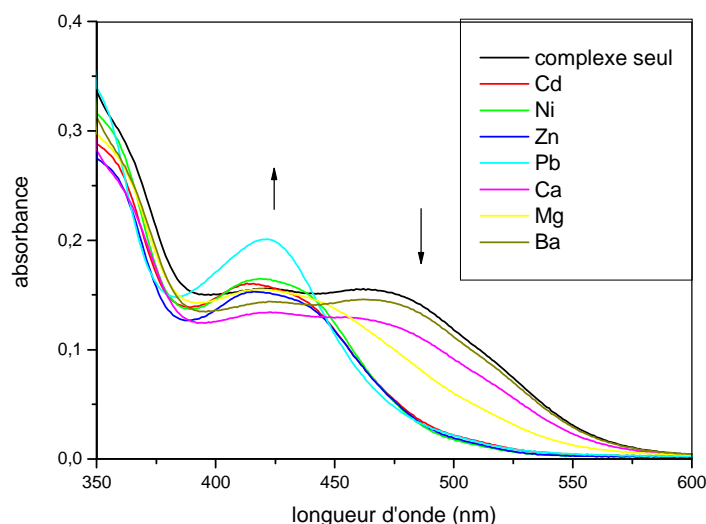


Figure 10 : Complexe 5 ($2,95 \cdot 10^{-5}$ M) avec différents cations (50 éq.) dans CH_3CN et 298 K.

Des changements forts sur le spectre d'absorption sont observés avec l'ajout de zinc (II) et de cadmium (II), ce qui est en accord avec la sélectivité du récepteur DPA. De façon inattendue, les ajouts de nickel (II) et de plomb (II) provoquent aussi de forts changements sur le spectre d'absorption. Les changements constatés sont une disparition de la bande d'absorption centrée à 475 nm et une faible augmentation, plus ou moins marquée selon les cations, de la bande d'absorption centrée à 425 nm. A l'inverse, aucun changement n'a été observé pour les autres cations (Ba^{2+} , Ca^{2+} et Mg^{2+}).

Nous avons décidé de réaliser des titrations avec les cations (Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+}) provoquant les forts changements sur le spectre d'absorption (Figure 11).

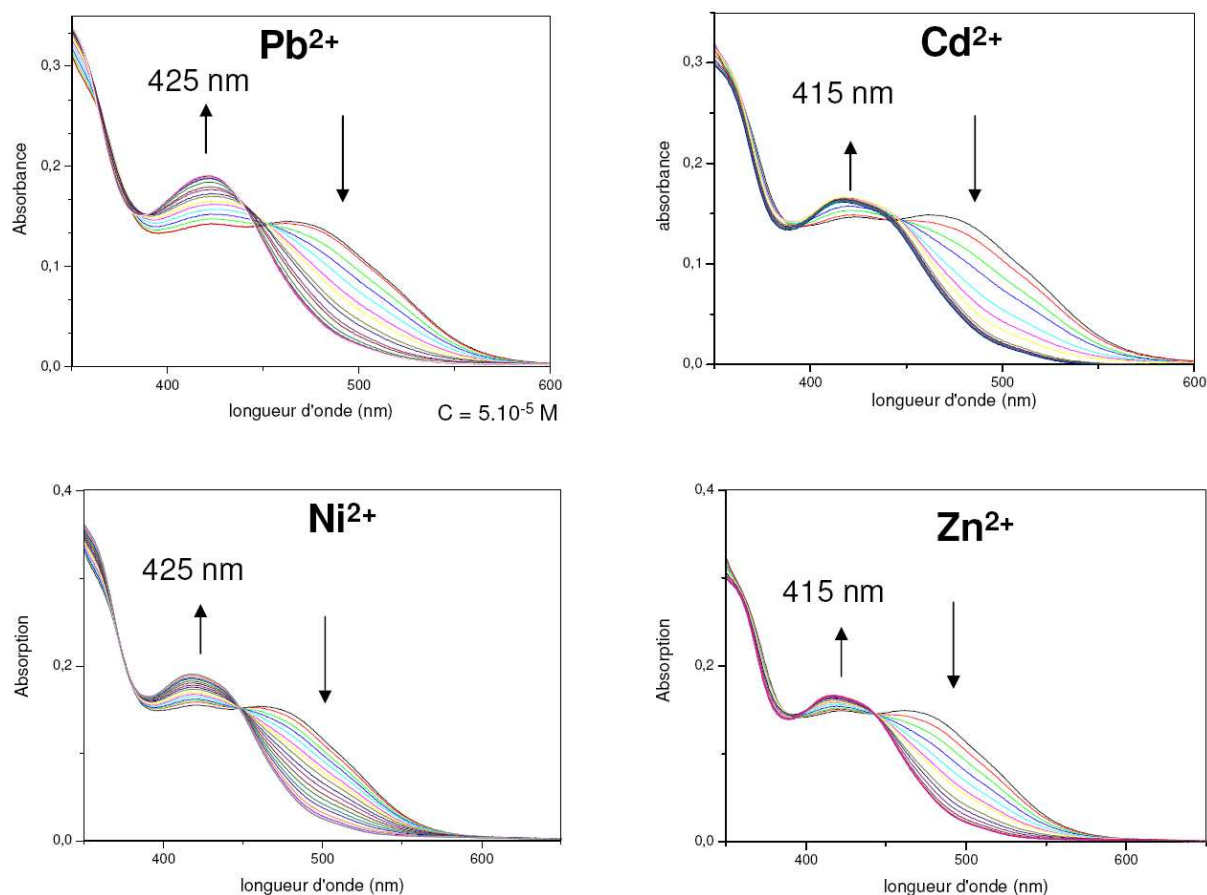


Figure 11 : Courbes de titration du complexe 5 ($2,95.10^{-5} \text{ M}$, CH_3CN , 298 K) ajout de 1 μL (de 0 à 10 éq.) : $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, $2,25.10^{-3} \text{ M}$; $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$, $2,25.10^{-3} \text{ M}$; $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, $2,06.10^{-3} \text{ M}$; $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $2,30.10^{-3} \text{ M}$.

L'ajout progressif du plomb (II), cadmium (II), nickel (II) et zinc (II) provoque la disparition de la bande de plus basse énergie centrée à 475 nm, ainsi qu'une légère augmentation de la bande d'absorption centrée à 425 nm. L'augmentation de cette dernière n'est pas identique d'un cation à l'autre en intensité et elle est fortement marquée pour le nickel (II) et le plomb (II). Les courbes d'absorption ont en commun un point isobestique à 450 nm, ce qui indique un équilibre entre deux espèces en solution ($5 + \text{M}^{2+} \rightleftharpoons [5 + \text{M}^{2+}]$).

Les constantes de stabilité obtenues pour les différents cations sont proches, de l'ordre de $\log K_s$ de 6,5 à 6,7, excepté dans le cas du nickel (II) avec lequel la constante de stabilité est plus faible ($\log K_s < 6$) (Tableau 4). Pour chacun des cations, une stœchiométrie récepteur : substrat de 1 : 1 a été trouvée.

Cation	$\log (K_s^{\text{Abs}})$	R : S
Pb^{2+}	$6,7 \pm 0,3$	1 : 1
Zn^{2+}	$6,7 \pm 0,5$	1 : 1
Cd^{2+}	$6,5 \pm 0,4$	1 : 1
Ni^{2+}	$5,7 \pm 0,1$	1 : 1

Tableau 4 : Constantes d'association obtenues par spectrométrie d'absorption calculées par Specfit®. R : S, stoechiométrie récepteur : substrat.

Les changements observés sont à mettre en relation avec l'engagement du doublet non liant de l'atome d'azote de l'amine ternaire dans la coordination du cation. Ainsi, nous pouvons émettre l'hypothèse que l'alcyne n'est plus enrichi en électron et que, par conséquent, la bande de transfert de charge inter-ligand L'LCT se superpose à la bande d'absorption $^1\text{MLCT}$ initialement peu perturbée.

5.2. A l'état excité.

Nous avons décidé de réaliser des titrations en luminescence avec le plomb (II), le nickel (II), le zinc (II) et le cadmium (II). Les expériences sont effectuées en milieu dégazé dans l'acétonitrile ($C = 10^{-5}$ M, 298 K) et la longueur d'onde d'excitation a été fixée au point isosbestique (450 nm). Il est à noter que les autres cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} et Ba^{2+}) ne provoquent aucun changement sur le spectre d'émission en accord avec ce qui a été observé en spectrométrie d'absorption.

L'ajout progressif de cation provoque une augmentation de la luminescence, plus ou moins marquée, dans le cas du plomb (II), du zinc (II) et du cadmium (II) (Figure 12). Cette augmentation s'accompagne d'un déplacement vers le rouge de la longueur d'onde d'émission de 550 nm à 595 nm. Les durées de vie d'émission sont comprises entre 60 ns et 70 ns et elles chutent en présence d'oxygène. A l'inverse l'ajout du nickel (II) se traduit par une diminution plus marquée de la luminescence. Nous n'avons pas d'explication satisfaisante à ce comportement spécifique. Nous pouvons envisager que l'inhibition serait liée à un niveau orbitalaire propre au nickel (II), apte à piéger l'émission par transfert d'électron (oxydant ou réducteur). Par ailleurs, il est connu que le nickel (II) inhibe la luminescence.^{12,39}

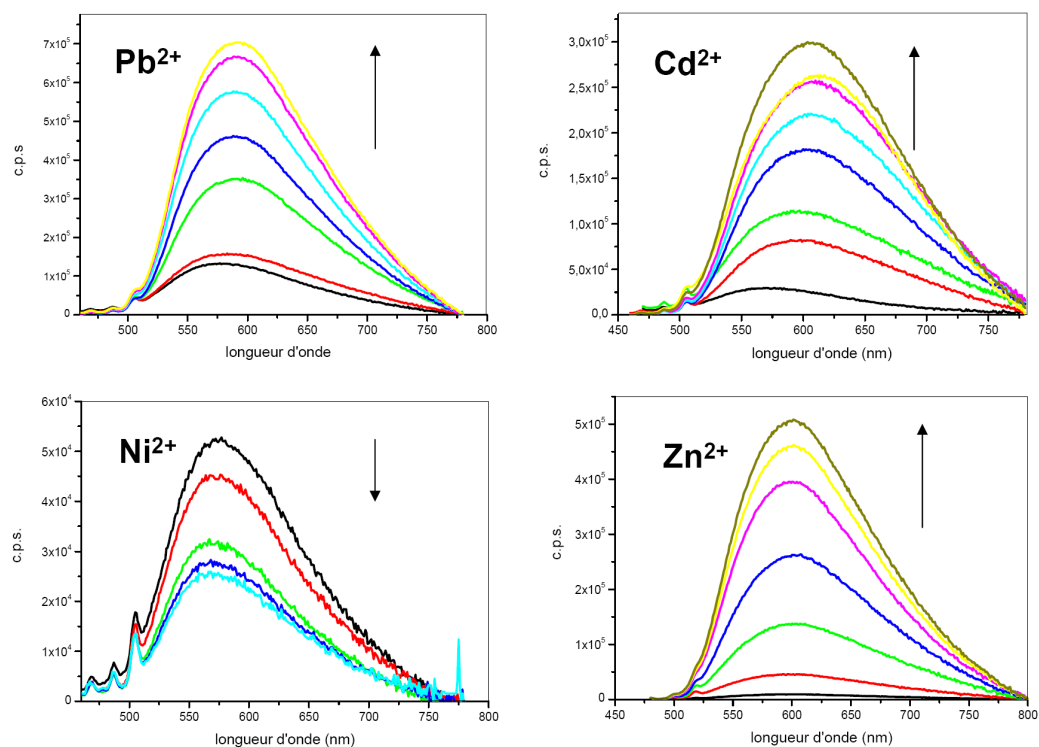


Figure 12 : Courbes de titration par spectrométrie d'émission du complexe 5 (2.10^{-5} M, 298 K), $\lambda_{exc} = 450$ nm, ajout de 10 μ L de la solution de cation. $Pb(ClO_4)_2$, $7,8.10^{-3}$ M ; $Cd(ClO_4)_2$, $8,28.10^{-3}$ M ; $Ni(ClO_4)_2$, $6,6.10^{-3}$ M ; $Zn(ClO_4)_2$, $2,16.10^{-2}$ M.

Des constantes d'association ont été calculées pour le plomb (II), le zinc (II) et le cadmium (II) (Tableau 5) ; elles sont deux fois moins importantes que celles obtenues en absorption. Dans le cas du nickel, le calcul de la constante d'association n'a pas abouti.

Cation	$\log K_s^{em}$	$\log K_s^{Abs}$	R : S	λ_{em} (nm)	ϕ^*	τ (ns)
5	-	-	-	550	0,003	n.d
Pb^{2+}	$3,2 \pm 0,3$	$6,7 \pm 0,3$	1 : 1	595	0,02	60
Zn^{2+}	$2,8 \pm 0,2$	$6,7 \pm 0,5$	1 : 1	597	0,02	70
Cd^{2+}	$3,6 \pm 0,1$	$6,5 \pm 0,4$	1 : 1	593	0,01	60
Ni^{2+}	n.d.	$5,7 \pm 0,1$	n.d.	550	0,001	n.d

Tableau 5 : Constantes de stabilité calculées par specfit®. $\lambda_{exc} = 450$ nm, R : S, stœchiométrie sonde substrat. *Standart : $Ru(bpy)_3Cl_2$, n.d. = non déterminé .

Une stœchiométrie récepteur : substrat de 1 : 1 a été trouvée, ce qui est en accord avec les résultats obtenus en absorption. Les longueurs d'onde d'émission et les durées de vie mesurées en présence de cation sont caractéristiques de la phosphorescence de l'état triplet de l'état excité MLCT.

5.3. Discussion.

Il nous a semblé intéressant de comparer ces résultats avec ceux établis par d'autres groupes pour les complexes **C** et **D** ayant un atome d'azote en *para* de l'éthylnyle (Schéma 19).^{7,8} Ces complexes ont des spectres d'absorption et d'émission similaire au complexe **5**.

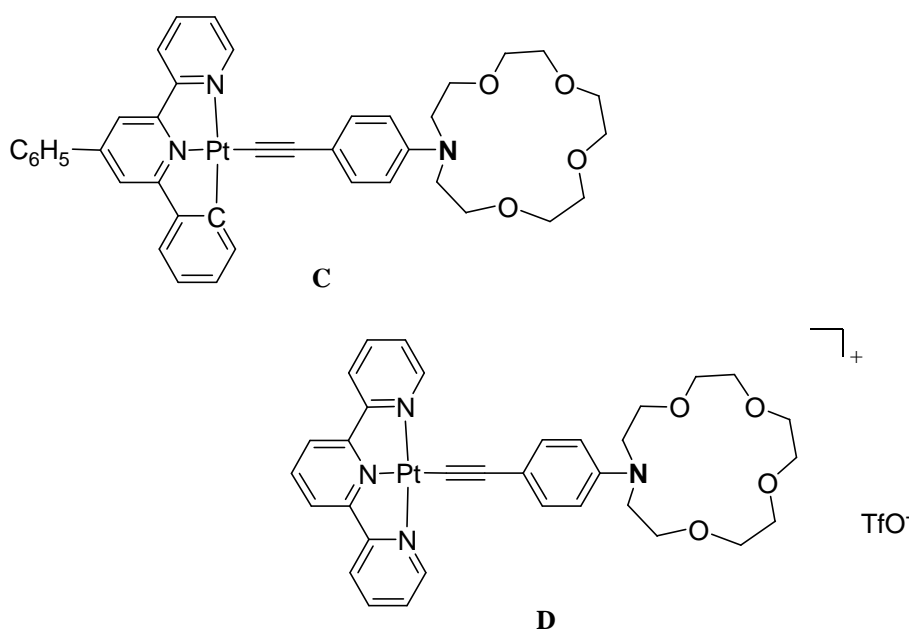


Schéma 19 : Composés ayant des K_s^{Abs} et K_s^{Em} proches (**C**⁸ et **D**⁷).

Contrairement à nos observations, la chute de la valeur des constantes d'association entre l'absorption et l'émission n'a pas été constatée avec les complexes **C** et **D**. Dans le cas du complexe **C**, les auteurs ont trouvé des constantes d'association proches en absorption ($\log K_s^{Abs}(Mg^{2+}) = 4,17$) et en émission (exaltation, $\log K_s^{Em}(Mg^{2+}) = 4,21$). Le complexe **D** a montré avoir une affinité pour le magnésium en absorption ($\log K_s = 3,76$) mais la complexation de ce cation n'a pas provoqué de changement en luminescence. L'exaltation de l'émission, dans le cas du complexe **C**, s'explique par l'engagement du doublet de l'atome d'azote de l'amine tertiaire dans la coordination du cation métallique, inhibant ainsi le PET.

Fort de ces exemples, nous pouvons émettre une hypothèse qui tient compte de la nature de l'état excité et de l'équilibre dynamique de complexation entre deux espèces : $5^* + M^{2+} \rightleftharpoons [5^* + M^{2+}]$. En effet, l'amine ternaire favorise un état excité de plus basse énergie de type L'LCT avec une HOMO ayant une forte contribution des électrons π du fragment $\sim C \equiv C \sim$.⁴⁰ Par conséquent, à l'état excité la partie acétylénique est appauvrie en électron et l'amine voit sa densité électronique diminuée. Elle est donc beaucoup moins active à la coordination et il en résulte une baisse de la constante de stabilité et une éjection du cation à l'état excité. Dans le cas du complexe **C**, le magnésium (II) (oxophile) est coordonné par les cinq hétéroatomes de l'aza-15-crown-5 (contre trois dans le cas du complexe **5**). Par conséquent, nous pouvons supposer que la coordination des cations est répartie entre les atomes d'oxygène et l'atome d'azote, ce qui résulte en une situation défavorable à l'éjection du cation lors du passage à l'état excité où seul la densité électronique de l'atome d'azote est affaiblie. Par conséquent, aucune baisse de la constante de stabilité n'est attendue, ce qui est en accord avec l'expérience.

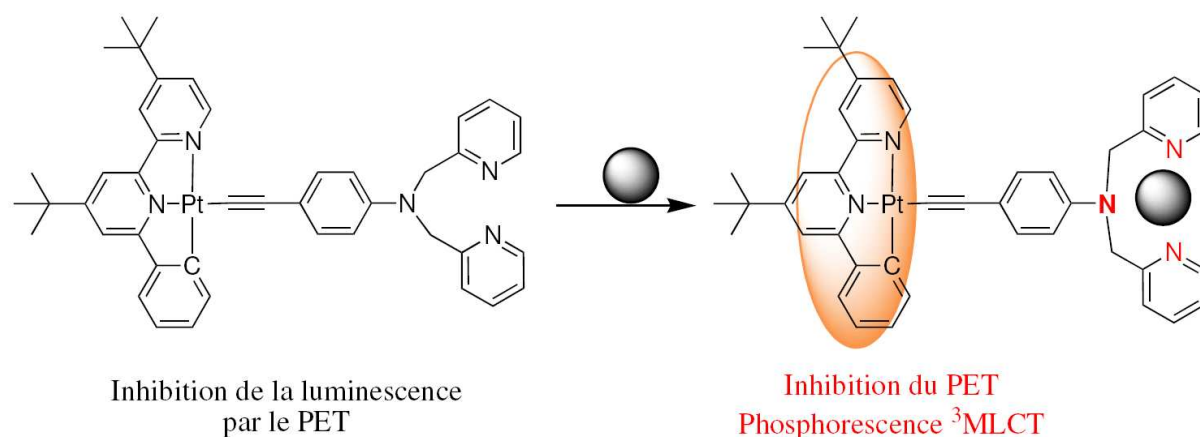


Figure 13 : Effet de la coordination.

6. Conclusion.

Nous avons synthétisé un complexe original de platine (II) à ligand phénylbipyridine et éthylnyldipicolylaniline (DPA) qui a été caractérisé par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C , analyse élémentaire et par spectrométrie de masse haute résolution.

La présence du groupe amino provoque un déplacement de la bande d'absorption du transfert de charge interligand vers les basses énergies. Le groupement amino rend le complexe peu émissif du fait qu'il permet l'existence d'un transfert d'électron photoinduit (PET) piégeant l'état excité (effet « off »).

Ce complexe a montré être apte à la coordination de cations de métaux de transition qui sont le nickel (II), le zinc (II), le plomb (II) et le cadmium (II). La coordination de ces cations provoque un déplacement vers le bleu de la bande d'absorption L'LCT qui se superpose à la bande d'absorption MLCT.

Pour trois de ces cations, zinc (II), plomb (II) et cadmium (II), il a été montré que la coordination au niveau du récepteur DPA provoquait l'exaltation de la luminescence (effet « on ») par l'engagement du doublet non liant de l'atome d'azote dans la coordination du cation, bloquant ainsi le processus de PET. Les constantes de stabilité en émission sont plus faibles que celles obtenues en absorption. Ceci tend à montrer que l'état excité du complexe a moins d'affinité pour la coordination des cations précités. Ceci peut s'expliquer par la nature de l'état excité qui appauvrit en densité électronique le récepteur.

L'obtention d'un système luminescent « off-on » en présence de cations est avantageux pour la conception de sondes luminescentes. Ce système est phosphorescent, avec des durées de vie longues, autre élément appréciable, puisque de nombreux systèmes de détection privilégient à présent cette approche. Cependant, le système choisi ne permet pas d'atteindre une bonne sélectivité, du fait de l'aptitude du récepteur dipicolylaniline à coordonner différents cations métalliques. Des études en compétition peuvent être envisagées.

Les chapitres suivants ont permis de répondre plus favorablement à cette exigence d'une meilleure sélectivité par la construction de récepteurs sélectifs.

Références bibliographiques:

- (1) Atilgan, S.; Ozdemir, T.; Akkaya, E. U. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4065-4067.
- (2) Hazell, A.; McKenzie, C. J.; Nielsen, L. P. *Polyhedron* **2000**, *19*, 1333-1338.
- (3) Qi, X.; Kim, S. K.; Han, S. J.; Xu, L.; Jee, A. Y.; Kim, H. N.; Lee, C.; Kim, Y.; Lee, M.; Kim, S.-J.; Yoon, J. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 261-264.
- (4) Xu, Z.; Qian, X.; Cui, J.; Zhang, R. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 10117-10122.
- (5) Valeur, B. *Fluorescence moléculaire*; De Boeck Larcier s. a., **2004**.
- (6) Li, M.-J.; Ko, C.-C.; Duan, G.-P.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Organometallics* **2007**, *26*, 6091-6098.
- (7) Tang, W.-S.; Lu, X.-X.; Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2714-2720.
- (8) Yang, Q.-Z.; Wu, L.-Z.; Zhang, H.; Chen, B.; Wu, Z.-X.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5195-5197.
- (9) Burdette, S. C.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6816-6823.
- (10) Guo, Z.; Zhao, P.; Zhu, W.; Huang, X.; Xie, Y.; Tian, H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7047-7053.
- (11) Louie, M.-W.; Liu, H.-W.; Lam, M. H.-C.; Lau, T.-C.; Lo, K. K.-W. *Organometallics* **2009**, *28*, 4297-4307.
- (12) Peng, X.; Du, J.; Fan, J.; Wang, J.; Y., W.; Zhao, J.; Sun, S.; Xu, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *129*, 1500-1501.
- (13) Routasalo, T.; Helaja, J.; Kavakka, J.; Koskinen, A. M. P. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 3190-3199.
- (14) Takebayashi, S.; Shinkai, S.; Ikeda, M.; Takeuchi, M. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 493-499.
- (15) Huang, X.; Guo, Z.; Zhu, W.; Xie, Y.; Tian, H. *Chem. Comm.* **2008**, 5143-5145.
- (16) Kwon, J. Y.; Jang, Y. J.; Lee, Y. J.; Kim, K. M.; Seo, M. S.; Nam, W.; Yoon, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10107-10111.
- (17) Kim, S. Y.; Hong, J.-I. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2822-2824.
- (18) Hagihara, N.; Sonogashira, K.; Yatake, T.; Tohda, Y.; Takahashi, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 291 - 292.
- (19) Yam, V. W.-W.; Tang, R. P. L.; Wong, K. M. C.; Cheung, K. K. *Organometallics* **2001**, *20*, 4476-4482.
- (20) Goodman, M. S.; Hamilton, A. D.; Weiss, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8447-8455.
- (21) Garnett, J. L.; West, J. C. *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 129-142.
- (22) Lewis, J. D.; Moore, J. N. *Dalton Trans.* **2004**, 1376-1385.
- (23) Martinez, V.; Blais, J.-C.; Bravic, G.; Astruc, D. *Organometallics* **2004**, *23*, 861.
- (24) Corey, E. J.; Fuchs, P. L. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 3769-3772.
- (25) Gibtner, T.; Hampel, F.; J.-P. Gisselbrecht; Hirsch, A. *Chem. Eur. J.* **2002**, *68*, 408-432.
- (26) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Rio, Y.; Ceroni, P.; Vicinelli, V.; Welter, R.; Gu, T.; Saddik, M.; Holler, M.; Nierengarten, J.-F. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1627-1637.
- (27) Garnett, J. L.; Hodges, R. J.; Kenyon, R. S.; Long, M. A. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1979**, 885 - 890.
- (28) Hodges, R. J.; Garnett, J. L. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 1673-1682.
- (29) Hodges, R. J.; Webster, D. E.; Wells, P. B. *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3230 - 3238.
- (30) James, S. L.; Younus, M.; Raithby, P. R.; Lewis, J. *Organomet. Chem.* **1997**, *543*, 233-235.
- (31) Lu, W.; Mi, B. X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C. M.; Zhu, N.; Lee, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958-4971.

- (32) Sonogashira, K.; Takahashi, S.; Hagihara, N. *Macromolecules* **1977**, *10*, 879-880.
- (33) Gagnfi, R. R.; Kreh, R. P.; Dodge, J. A.; Marsh, R. E.; McCool, M. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 254-261.
- (34) Choi, K.-Y.; Kim, B.-R.; Ko, J. *J. Chem. Crystallogr.* **2007**, *37*, 847-852.
- (35) Lee, S.-T.; Craig, D. C.; Colbran, S. B. *Polyhedron* **2009**, *28*, 1097-1102.
- (36) Maiti, D.; Lucas, H. R.; Sarjeant, A. A. N.; Karlin, K. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6998-6999.
- (37) Clark, M. L.; Diring, S.; Retailleau, P.; McMillin, David R.; Ziessel, R. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7168-7179.
- (38) Han, X.; Wu, L.-Z.; Si, G.; Pan, J.; Yang, Q.-Z.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1231-1239.
- (39) Zheng, Y.; Orbulescu, J.; Ji, X.; Andreopoulos, F. M.; Pham, S. M.; Leblanc, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2680-2686.
- (40) Zhou, X.; Zhang, H.-X.; Pan, Q.-J.; Xia, B.-H.; Tang, A.-C. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8809-8818.

PARTIE EXPERIMENTALE

Généralités :

Les produits commerciaux utilisés proviennent pour la plupart des sociétés Acros, Aldrich, Lancaster et Fluka et sont utilisés sans purification préalable.

Les solvants, lorsqu'ils ne sont pas utilisés tels quels, ont été séchés et distillés sous argon suivant les méthodes usuelles :

- éther diéthylique (Et_2O), toluène (C_7H_8) et tétrahydrofurane (THF) sur sodium / benzophénone ;
- pentane, triéthylamine (Et_3N), diisopropylamine et diméthylformamide (DMF) sur hydrure de calcium (CaH_2) ;
- méthanol et éthanol sur magnésium ;
- chloroforme (CHCl_3), dichlorométhane (CH_2Cl_2) et tétrachlorure de carbone (CCl_4) sur pentoxyde de phosphore (P_2O_5) ;
- oxyde de trichlorophosphine (POCl_3) est distillé avant utilisation.

Caractérisation et purification des produits :

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectromètres employés sont les suivants :

- spectromètre BRUKER AVANCE 500 avec sonde triple TBI multinoyaux 5 mm (500 MHz pour le proton et 125 MHz pour le carbone 13) du Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO) ;
- spectromètre BRUKER AVANCE 300 avec sonde triple TBI multinoyaux 5 mm (300 MHz pour le proton et 75 MHz pour le carbone 13) du Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO) ;
- spectromètre BRUKER AVANCE 300 avec passeur d'échantillons et sonde BBO ATMA multinoyaux automatiquement accordable (300 MHz pour le proton et 75 MHz pour le carbone 13) du Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO) ;
- spectromètre BRUKER AVANCE 200 avec passeur d'échantillons et sonde multinoyaux (200 MHz pour le proton et 75 MHz pour le carbone 13).

Spectrométrie de masse haute résolution

Les spectromètres utilisés au Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO) sont :

- spectromètre Varian MAT 311 avec source à Impact Electronique (EI) et chambre de collision : spectres CAD-MIKE ;

- spectromètre MS/MS Micromass ZABSpecTOF avec sources à Impact Electronique (EI), Ionisation Chimique (EI), Fast Atom Bombardment (FAB), Electrospray, Ionisation Chimique à Pression Atmosphérique (APCI), Désorption par effet de Champ (FD) et analyseur orthogonal à Temps de Vol en MS/MS.

Analyse élémentaire :

Le microanalyseur employé au CRMPO est un FLASH EA1112 CHNS/O de Thermofinnigan.

Spectrométrie UV-Visible :

Le spectromètre utilisé est un Cary 5000 UV-Vis-NIR avec des cuves en quartz de 1 mL et d'un chemin optique de 1 cm.

Spectrométrie de luminescence :

Les spectromètres utilisés ont été :

- spectromètre Jobin Yvon FluoroMax-2 avec photomultiplicateur Hamamatsu R928
- spectromètre QuantaMasterTM QM-3
- les durées de vie de fluorescence et de phosphorescence ont été mesurées par TCSPC avec une excitation à 374 nm avec un laser pulsé à diode EPL-375. Le détecteur était de type Peltiercooled R928 PMT. Les durées de vie supérieures à 5 μ s ont été obtenues par l'utilisation d'une lampe à xénon pulsé équipée d'un monochromateur.

Calculs des constantes d'association k_s

Pour un récepteur et un cation donnés, l'ajustement des données de spectrophotométrie, obtenues à partir d'expériences à concentrations connues en récepteur et en substrat, permet de déterminer la ou les constantes de stabilité (K_s) du ou des adduits donnés.

Dans un premier temps, nous prendrons le cas d'un équilibre simple d'une étude en absorption UV-visible, décrit comme suit :

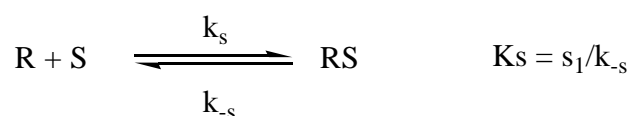


Schéma 1 : Equilibre simple entre un récepteur (R) et un substrat (S).

Dans ce modèle, R représente le récepteur, S le substrat et RS l'adduit formé. La constante d'équilibre de la réaction (K_s) correspond au rapport entre la constante de vitesse dans le sens direct (k_s) et celle de sens inverse (k_{-s}). L'équation de consommation du récepteur s'écrit :

$$(1) \quad -d[R]/dt = k_s.[R].[S] - k_{-s}[RS]$$

A l'équilibre, $-d[R]/dt = 0$, et on a alors :

$$(2) \quad k_s.[R]_{\text{éq}}.[S]_{\text{éq}} - k_{-s}[RS]_{\text{éq}} = K_s.[R]_{\text{éq}}.[S]_{\text{éq}} - [RS]_{\text{éq}} = 0$$

Les concentrations du récepteur et du substrat à l'équilibre sont déduites des équation de conversion de la matière :

$$(3) \quad [R]_{\text{éq}} = [R]_0 - [RS]_{\text{éq}}$$

$$(4) \quad [S]_{\text{éq}} = [S]_0 - [RS]_{\text{éq}}$$

Dans ces équations, $[R]_0$ et $[S]_0$ correspondent aux concentrations connues initiales du récepteur et du substrat. Pour des additions variables du substrats à une solution mère de récepteur, $[R]_0$ est la même quelle que soit la quantité de substrat ajoutée alors que $[R]_0$ est variable.

Dans un premier temps, la valeur de la constante K_s est fixée de façon arbitraire et évoluera au cours de l'optimisation ultérieure du calcul. La seule inconnue est donc la concentration de l'espèce formée $[RS]_{\text{éq}}$.

Les relations (2), (3) et (4) donnent :

$$(5) \quad K_s.([R]_0 - [RS]_{\text{éq}}).([S]_0 - [RS]_{\text{éq}}) - [RS]_{\text{éq}} = 0$$

La résolution de cette équation du second degré en $[RS]_{\text{éq}}$ permet d'obtenir la concentration de l'espèce HG à l'équilibre pour l'ensemble des valeurs $[R]_0$ considérées. Les concentrations $[R]_{\text{éq}}$ et $[S]_{\text{éq}}$ sont déduites des relations (3) et (4).

A chaque longueur d'onde, et pour chaque valeur de $[S]_0$, l'absorbance totale de la solution peut être recalculée grâce à la loi de Beer-Lambert. Dans le cas où le substrat n'absorbe pas en UV-visible :

$$(6) \quad A(\lambda) = l.(\epsilon_{(R(\lambda))}.[R]_{\text{éq}} + \epsilon_{RS(\lambda)}.[RS]_{\text{éq}})$$

l représente la longueur du trajet optique à travers la solution étudiée. Le coefficient d'extinction molaire $\epsilon_{R(\lambda)}$ est connu (spectre du récepteur seul) mais celui du système, $\epsilon_{HG(\lambda)}$, formé ne l'est pas. Il est donc fixé arbitrairement dans un premier temps. L'application de la relation (6) permet d'obtenir une valeur théorique de l'absorbance totale de la solution, fonction des paramètres K_s et $\epsilon_{RS(\lambda)}$, pour l'ensemble des valeurs $[S]_0$ considérées.

L'ajustement numérique par la méthode des moindres carrés consiste à minimiser l'erreur entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées. Cette erreur est exprimée selon la relation (7) :

$$(7) \quad \text{Erreur} = 1/N \cdot \sum (A_{\text{calc}} - A_{\text{exp}})^2$$

N est le nombre total de points de mesures, *i.e.* le produit du nombre de concentration $[S]_0$ utilisées et le nombre de longueurs d'ondes utilisées.

L'ajustement se fait de manière itérative, par modification progressive des paramètres K_s et ϵ_{RS} à chaque longueur d'onde considérée, pour l'ensemble des points expérimentaux, grâce à un algorithme d'optimisation non linéaire multidimensionnelle.

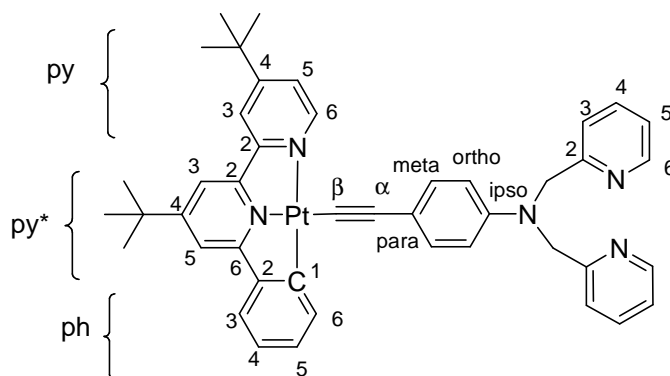
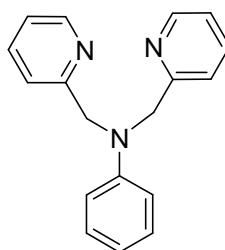
Outre la constante d'équilibre et les coefficients d'extinction molaire, ce traitement numérique permet de déterminer les profils de concentration des différentes espèces en fonction de la concentration de substrat.

Pour des équilibres multiples, *i.e.* pour des stœchiométries récepteur / substrat différentes de 1 : 1, chaque équilibre donne lieu à des relations analogues à (2) et (5) et les équations de conservation de la matière incluent toutes les espèces formées, avec les coefficients stœchiométriques correspondants. Le nombre d'inconnues est alors égal au nombre de systèmes récepteur / substrat considéré. L'expression (6) de l'absorbance est également généralisée, incluant autant d'inconnues que de systèmes formés absorbant en UV-visible. Le principe d'optimisation reste le même.

Durant ma thèse, nous avons utilisé le logiciel Specfit[®] afin de déterminer à partir des spectre UV-visible les constantes de stabilité ainsi que les stœchiométries des système étudiés.

Nomenclature :

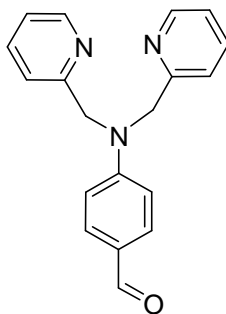
Les attributions en RMN sont basées sur cette numérotation sauf mention contraire.

**Dipicolylaniline (DPA, 1)**

$C_{18}H_{17}N_3$ (275,348)

Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte, l'hydrochlorure de 2-(chlorométhyl)pyridine (6,288 g, 38,33 mmol, 2,1 éq.) est mis en solution dans de l'eau distillée (3 mL). A cette solution, est ajoutée de la soude (5 N, 8 mL) suivie par l'aniline (1,7 g, 18,26 mmol, 1 éq.) au goutte à goutte. Le milieu réactionnel est agité 15 jours en maintenant le pH entre 7 et 9 par ajout de soude (5 N). Le milieu réactionnel est extrait trois fois au dichlorométhane, la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium puis les solvants sont évaporés sous pression réduite. Une chromatographie sur gel de silice (dichlorométhane/acétate d'éthyle, de 100% à 5/5) permet d'obtenir le produit **1** sous forme d'une poudre blanche (2,35 g, 45%).

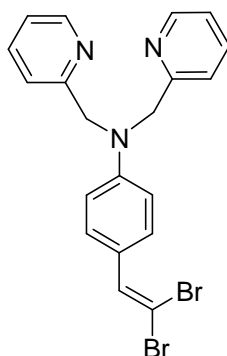
RMN 1H (200 MHz, $CDCl_3$) : 8,59 (d, 2H, H^6 , $^3J = 4,6$ Hz) ; 7,62 (dd, 2H, H^4 , $^3J = 7,7$ Hz, $^4J = 1,7$ Hz) ; 7,27 (m, 2H, H^3) ; 7,16 (m, 4H, H^5 et H^{meta}) ; 6,70 (m, 3H, H^{ortho} et H^{para}) ; 4,83 (s, 4H, CH_2).

4-(bis((pyridin-2-yl)méthyl)amino)benzaldéhyde (2)C₁₉H₁₇N₃O (303,358)

Dans un tube de Schlenk, sous argon, surmonté d'un réfrigérant, de l'oxyde de trichlorophosphine (8,2 mL, 87,13 mmol, 8 équ.) est ajouté à du diméthylformamide (11 mL, 130,70 mmol, 12 équ.) à 0°C, puis le mélange est agité 30 min. **1** (3 g, 10,90 mmol, 1 équ.) est ajouté à la solution, puis le milieu réactionnel est agité 2h à 90°C. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est jeté sur de la glace sous agitation puis la phase aqueuse est portée à pH basique par ajout d'une solution saturée de carbonate de potassium. La phase aqueuse est extraite au dichlorométhane, puis la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Une chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle/acétone, 7/3) permet d'obtenir le produit **2** sous forme d'un solide marron (2,453 g, 77%).

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) : 9,79 (s, 1H, HC(O)-) ; 8,62 (d, 2H, H₆, ³J = 6 Hz) ; 7,66 (m, 4H, H^{meta} et H³) ; 7,22 (m, 4H, H⁵ et H⁴) ; 7,67 (d, 2H, ³J = 10 Hz) ; 4,91 (s, 4H, CH₂).

4-(2,2-dibromovinyl)-N,N-bis((pyridin-2-yl)méthyl)benzèneamine (3)



$C_{20}H_{17}Br_2N_3$ (459,177)

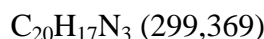
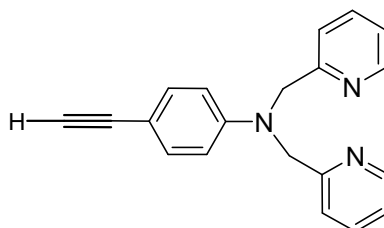
Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte, de la poudre de zinc (237 mg, 3,63 mmol, 2,2 éq.) est ajoutée à une solution de tétrabromure de carbone (1,204 g, 3,63 mmol, 2,2 éq.) dans du dichlorométhane fraîchement distillé (5 mL). Après 15 min d'agitation à $-15^{\circ}C$, une solution de triphénylphosphine (951 mg, 3,63 mmol, 2,2 éq.) dans du dichlorométhane distillé (5 mL) est additionnée par canule, puis le mélange est agité 30 min à $-15^{\circ}C$. A température ambiante, une solution de **2** (500 mg, 1,65 mmol, 1 éq.) en solution dans le dichlorométhane distillé (5 mL) est additionnée par l'intermédiaire d'une canule à la solution précédente et le milieu réactionnel est agité 2h30 à température ambiante. Le mélange réactionnel est ensuite extrait avec une solution d'acide chlorhydrique (1 N, 5 mL), puis la phase aqueuse est portée à pH basique par addition d'une solution saturée de carbonate de potassium. La phase aqueuse est extraite avec du dichlorométhane, séchée sur sulfate de magnésium et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Une filtration sur gel de silice (éther diéthylique/méthanol, 95/5) permet d'obtenir le produit **3** sous la forme d'une poudre blanche (480 mg, 65%).

Spectrométrie de masse haute résolution $[M^+]$ pour $[C_{20}H_{17}N_3^{79}Br]$: m/z calculé 378,06058 ; mesuré 378,0615.

Analyse élémentaire pour $[C_{20}H_{17}N_3Br_2]$: Calculée, C, 52,31% ; H, 3,73% ; N, 9,15%, trouvée, C, 52,65% ; H, 3,76% ; N, 9,15%.

RMN 1H (200 MHz, $CDCl_3$) : 8,61 (d, 2H, H^6 , $^3J = 4$ Hz) ; 7,66 (ddd, 2H, H^5 , $^3J = 6$ Hz, $^3J = 4$ Hz, $^4J = 1$ Hz) ; 7,45 (d, 2H, H^{meta} , $J = 8$ Hz) ; 7,25 (m, 5H, H^4 , H^3 et =CH-) ; 4,86 (s, 4H, CH_2).

RMN ^{13}C [1H] (75 MHz, $CDCl_3$) : 158,59 (C^2) ; 150,25 (C^6) ; 148,75 (C^{ipso}) ; 137,32 (C^4) ; 136,71 (=CH-) ; 130,28 (C^{meta}) ; 124,43 (C^{para}) ; 122,64 (C^3) ; 121,16 (C^5) ; 112,43 (C^{ortho}) ; 85,18 ($Br_2C=$) ; 57,60 (CH_2).

4-éthynyl-N,N-bis((pyridin-2-yl)méthyl)benzèneamine (4)

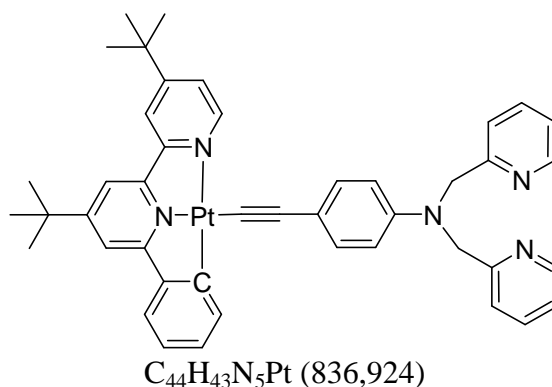
Dans un tube de Schlenk sous argon, du *n*-butyllithium (3 mL, 4,8 mmol, 2,2 éq.), à partir d'une solution 1,6 M) est additionné à une solution du composé **3** (1 g, 2,18 mmol, 1 éq.) dans du tétrahydrofurane distillé (10 mL) à -78°C. Le milieu réactionnel est agité 2h30 à une température inférieure à -10°C. La réaction est hydrolysée par ajout de saumure à basse température et est agitée jusqu'à température ambiante. La phase aqueuse est extraite par du dichlorométhane puis la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Une chromatographie sur gel de silice (éther diéthylique/pentane/méthanol de 80/19/1 à 80/17/3) permet d'obtenir le produit **4** sous la forme d'une poudre blanche (220 mg, 35%).

Spectrométrie de masse haute résolution [M^+] pour [$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3$] : m/z calculé 299,14225 ; mesuré 299,1402.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) : 8,62 (d, 2H, H^6 , $^3J = 4$ Hz) ; 7,65 (ddd, 2H, H^5 $^3J = 7,8$ Hz, $^3J = 7,7$ Hz, $^4J = 1,6$ Hz) ; 7,24 (m, 6H, H^{meta} , H^3 et H^4) ; 6,65 (d, 2H, H^{ortho} , $J = 9$ Hz) ; 4,86 (s, 4H) ; 2,96 (s, 1H).

RMN ^{13}C [^1H] (75 MHz, CDCl_3) : 158,56 (C^2) ; 150,27 (C^6) ; 148,83 (C^{ipso}) ; 137,34 (C^4) ; 133,86 (C^{meta}) ; 122,65 (C^{para}) ; 121,15 (C^3 et C^5) ; 112,62 (C^{ortho}) ; 110,50 ($-\text{C}\equiv$) ; 75,56 ($\text{H}-\text{C}\equiv$) ; 57,63 (CH_2).

[C[^]N[^]N]Pt-C≡C-DPA (5)



Dans un tube de Schlenk sous argon, du méthanolate de sodium (135 mg, 2,50 mmol, 15 éq.) est ajouté à 0°C à du méthanol anhydre (10 mL). A température ambiante, [C[^]N[^]N]PtCl (115 mg, 0,20 mmol, 1,2 éq.) et l'alcyne de DPA **4** (50 mg, 0,17 mmol, 1 éq.) sont ajoutés à la solution. Après 48h sous agitation, de la saumure est ajoutée et la phase aqueuse est extraite au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et les solvants sont évaporés. Après chromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH, de 100% à 95/5), le produit est obtenu sous la forme d'un solide rouge d'aspect huileux (25%).

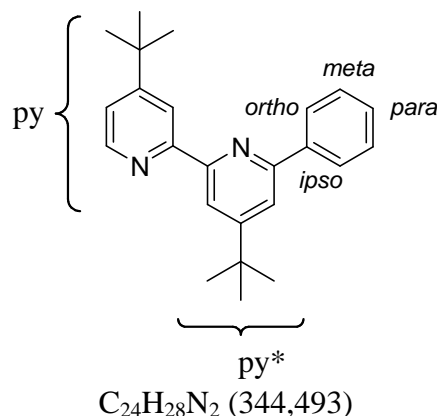
Spectrométrie de masse haute résolution [M⁺] pour [C₄₄H₄₃N₅Pt+Na]: m/z calculé 858,30430 ; mesuré 858,3026.

Analyse élémentaire pour [C₄₄ H₄₃ N₅ Pt, H₂O, (CH₂Cl₂)_{1/2}] : Calculée, C, 59,56% ; H, 5,17% ; N, 7,80%, trouvée, C, 59,64% ; H, 4,96% ; N, 7,85%.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 9,15 (d, 1H, ³J = 5,7 Hz, H^{6py}) ; 8,61 (m, 2H, H⁶) ; 8,04 (dd, 1H, ³J = 7,5 Hz, ⁴J = 1,1 Hz, H^{6ph}) ; 7,82 (d, 1H, ⁴J = 1,7 Hz, H^{3py}) ; 7,65 (ddd, 2H, ³J = 7,7 Hz, ⁴J = 1,8 Hz, H⁴) ; 7,59 (d, 1H, ⁴J = 1,3 Hz, H^{3py*}) ; 7,57 (d, 1H, ⁴J = 1,3 Hz, H^{5py*}) ; 7,54 (dd, 1H, ³J = 5,7 Hz, ⁴J = 1,9 Hz, H^{5py}) ; 7,41 (m, 3H, H^{meta} et H^{3ph}) ; 7,31 (m, 2H, H³) ; 7,19 (m, 2H, H⁵) ; 7,16 (ddd, 1H, ³J = 7,4 Hz, ⁴J = 1,4 Hz, H^{4ph}) ; 7,06 (ddd, 1H, ³J = 7,4 Hz, ⁴J = 1,3 Hz, H^{5ph}) ; 6,66 (m, 2H, H^{ortho}) ; 4,85 (s, 2H, CH₂) ; 1,46 (s, 9H, *t*-Bupy) ; 1,44 (s, 9H, *t*-Bupy*).

RMN ¹³C [¹H] (75 MHz, CDCl₃) : 165,27 (C^{6py*}) ; 163,29 (C^{4py}) ; 163,15 (C^{4py*}) ; 159,06 (C²) ; 158,15 (C^{2py}) ; 154,40 (C^{2py*}) ; 151,56 (C^{6py}) ; 149,63 (C⁶) ; 147,05 (C^{2ph}) ; 145,70 (C^{ipso}) ; 142,68 (C^{1ph}) ; 138,72 (C^{6ph}) ; 136,83 (C⁴) ; 132,83 (C^{para} et C^{4ph}) ; 124,42 (C^{5py}) ; 124,01 (C^{3ph}) ; 123,33 (C^{5ph}) ; 121,98 (C⁵) ; 120,98 (C³) ; 118,96 (C^{3py}) ; 115,40 (C^{3py*}) ; 114,31 (C^{5py*}) ; 112,30 (C^{ortho}) ; 112,26 (C^β) ; 106,19 (C^α) ; 57,35 (CH₂) ; 35,96 (C_{IV}^{*t*-Bupy}) ; 35,68 (C_{IV}^{*t*-Bupy*}) ; 30,56 (*t*-Bupy) ; 30,36 (*t*-Bupy*).

Phénylbipyridine (7)



Dans un ballon tricol surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, un excès de lithium métallique est mis en suspension dans 20 mL d'éther diéthylique à 0 °C. Une solution de bromobenzène (1,4 mL, 13 mmol, 1 éq.) dans 25 mL d'éther diéthylique est ajoutée goutte à goutte au moyen d'une ampoule à brome. Lorsque l'addition est terminée, l'agitation est maintenue à température ambiante pendant 18 h.

Dans un tube de Schlenk sous argon, le 4,4'-ditértbutyl-2,2'-bipyridine (850 mg, 3,2 mmol, 1 éq.) est dissout dans 25 mL de toluène, la solution de phényllithium dans l'éther diéthylique précédemment préparée est ajoutée goutte à goutte, la température ne doit pas dépasser 30°C. Le milieu réactionnel prend une couleur rouge sang. L'agitation est maintenue pendant 15h à température ambiante. Après hydrolyse, la phase aqueuse est extraite 3 fois par du dichlorométhane (50 mL). La phase organique de couleur jaune est séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Le résidu est dissous dans 20 mL de CH_2Cl_2 et du MnO_2 (Merck) (4,15 g, 48 mmol, 15eq.) est ajouté. L'agitation est maintenue à température ambiante pendant 15h. La solution est ensuite filtrée sur célite et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (pentane / éther diéthylique 90 : 10). Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche (670 mg, 60%).

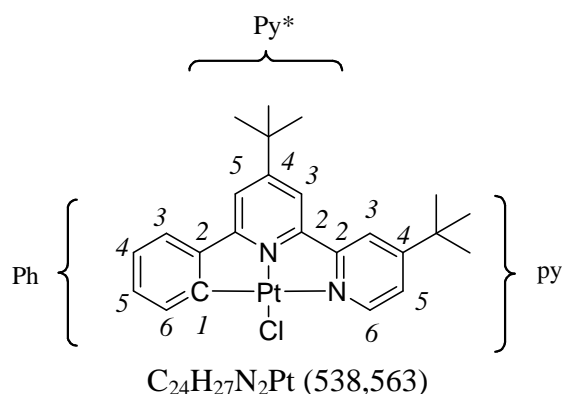
Spectrométrie de masse haute résolution $[M^+]$ pour $C_{24}H_{28}N_2$: m/z calculé 344,225249 ; mesuré 344,2283.

Analyse élémentaire pour $C_{24}H_{28}N_2$ calculée C, 83,68% ; H, 8,19% ; N, 8,13% ; trouvée C, 83,96% ; H, 8,14% ; N, 8,11%.

RMN 1H (300 MHz ; $CDCl_3$) : 8,66 (d-large, 2H, H^{3py}) ; 8,65 (d, 1H, $^3J = 5,4$ Hz, H^{6py}) ; 8,41 (d-large, 1H, H^{3py*}) ; 8,17 (m, 2H, H^{ortho}) ; 7,79 (d-large, 1H, H^{5py*}) ; 7,55 (m, 2H, *meta* Ph) ; 7,46 (m, 1H, H^{para}) ; 7,35 (dd, 1H, $^3J = 5,17$ Hz, $^4J = 1,8$ Hz, H^{5py}) ; 1,47 (s, 9H, *t*-Bu*) ; 1,44 (s, 9H, *t*-Bu).

RMN ^{13}C [^1H] (75,4 MHz ; CDCl_3) : 161,8 (C^{4py^*}) ; 161,0 ($\text{C}^{4\text{py}}$) ; 156,6 ($\text{C}^{2\text{py}}$) ; 156,5 (C^{6py^*}) ; 156,0 (C^{2py^*}) ; 148,8 ($\text{C}^{6\text{py}}$) ; 140,0 (C^{ipso}) ; 128,8 (C^{para}) ; 128,7 (C^{meta}) ; 127,1 (C^{ortho}) ; 120,8 ($\text{C}^{5\text{py}}$) ; 118,6 ($\text{C}^{3\text{py}}$) ; 117,6 (C^{5py^*}) ; 116,9 (C^{3py^*}) ; 35,3 ($\text{C}_{\text{IV}}^{\text{t-Bu}^*}$) ; 35,0 ($\text{C}_{\text{IV}}^{\text{t-Bu}}$) ; 30,8 (t-Bu^*) ; 30,7 (t-Bu).

$[(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\text{t-Bu-pbpy}})\text{Pt}(\text{Cl})]$ (8**)**



Une solution de **8** (482 mg, 1,16 mmol, 1 éq.) et K_2PtCl_4 (400 mg, 1,16 mmol, 1 éq.) dans 30 mL d'un mélange acétonitrile/eau (1 : 1) est mis au reflux pendant 1 nuit. Après retour à température ambiante, la solution est filtrée sur Büchner. Après séchage du solide jaune, le produit est obtenu sous la forme d'une poudre jaune (400 mg, 60%).

RMN ^1H (300 MHz ; CDCl_3) : 9,03 (dd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 5,9$ Hz, $^3J_{\text{Pt-H}} = 12,3$ Hz, $\text{H}^{6\text{py}}$) ; 7,84 (d, 1H, $^4J = 1,5$ Hz, $\text{H}^{3\text{py}}$) ; 7,79 (dd, 1H, $^3J = 7,5$ Hz, $^4J = 0,9$ Hz, $\text{H}^{6\text{ph}}$) ; 7,62 (dd, 1H, $^3J = 5,8$ Hz, $^4J = 1,9$ Hz, $\text{H}^{5\text{py}}$) ; 7,54 (s, 2H, H^3 et H^{5py^*}) ; 7,39 (dd, 1H, $^3J = 7,6$ Hz, $^4J = 1,1$ Hz, $\text{H}^{3\text{ph}}$) ; 7,26 (dt, 1H, $^3J = 7,5$ Hz, $^4J = 1,4$ Hz, $\text{H}^{5\text{ph}}$) ; 7,10 (dt, 1H, $^3J = 7,5$ Hz, $^4J = 1,2$ Hz, $\text{H}^{4\text{ph}}$) ; 1,48 (s, 9H, t-Bu), 1,47 (s, 9H, t-Bu).

RMN ^{13}C [^1H] (CDCl_3 , 75 MHz) 166,3 (C^{6py^*}) ; 163,9 ($\text{C}^{4\text{py}}$) ; 163,1 (C^{4py^*}) ; 157,4 ($\text{C}^{2\text{py}}$) ; 154,4 (C^{2py^*}) ; 148,7 ($\text{C}^{6\text{py}}$) ; 147,1 ($\text{C}^{2\text{ph}}$) ; 142,8 ($\text{C}^{1\text{ph}}$) ; 138,72 ($\text{C}^{6\text{ph}}$) ; 132,83 ($\text{C}^{4\text{ph}}$) ; 124,42 ($\text{C}^{5\text{py}}$) ; 124,01 ($\text{C}^{3\text{ph}}$) ; 123,33 ($\text{C}^{5\text{ph}}$) ; 119,2 ($\text{C}^{3\text{py}}$) ; 115,8 (C^{5py^*}) ; 115,0 (C^{3py^*}) ; 36,1 ($\text{C}_{\text{IV}}^{\text{t-Bu}^*}$) ; 35,9 ($\text{C}_{\text{IV}}^{\text{t-Bu}}$) ; 30,7 (t-Bu^*) ; 30,6 (t-Bu).

CHAPITRE III :

Fonctionnalisation de complexes d'acétylure de platine (II)

cyclométallé par une pyridine macrocyclique.

Complexation sélective du plomb (II).

1. Introduction.

Dans le cadre de la conception d'acétylures de platine (II) luminescents pour la détection de cations de métaux de transition, nous avons introduit sur le ligand acétylénique un noyau pyridine en tant que récepteur. L'engagement de l'atome d'azote de la pyridine dans la coordination de cations métalliques doit entraîner des perturbations électroniques pouvant être relayées jusqu'au centre métallique, situé en *para* de l'atome d'azote de la pyridine, via le pont π -conjugué (Schéma 1). Ces perturbations électroniques devraient se traduire par des modifications des spectres UV-visible et de luminescence.

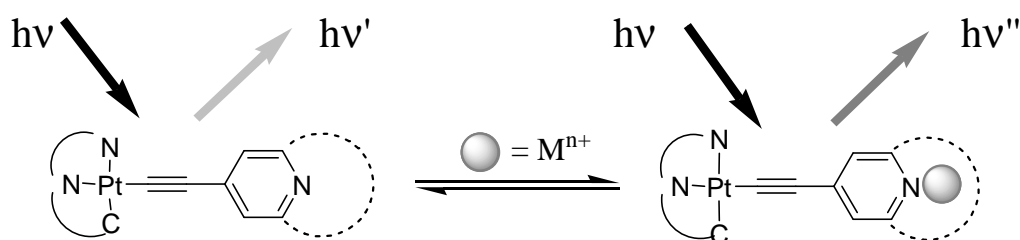


Schéma 1 : Principe de la reconnaissance d'un cation.

De façon à renforcer la complexation des cations métalliques par l'atome d'azote de la pyridine et induire un caractère plus sélectif au site de complexation, nous avons opté pour une fonctionnalisation de la pyridine par un macrocycle (Figure 1).

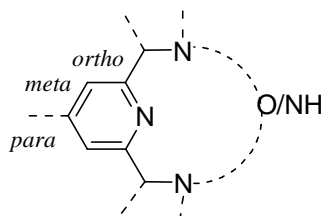
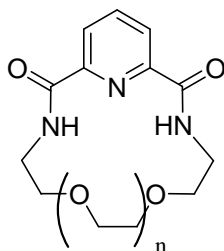


Figure 1 : structure générale des pyridines macrocycliques.

Notre intérêt s'est porté tout particulièrement sur une famille de pyridines macrocycliques incorporant des fonctions amides et éthers (Schéma 2). Ces macrocycles ont fait l'objet de publications qui montrent que la taille du macrocycle permet de discriminer les cations. En particulier, il a été montré par spectrométrie RMN ^{15}N que, pour $n = 2$, les ions de plomb (II) sont complexés au sein du macrocycle avec la participation de l'atome d'azote de la pyridine.



**Schéma 2 : Pyridine
macrocyclique n=0, 1, 2, 3.**

Dans ce chapitre, je présenterai dans un premier temps les différentes pyridines macrocycliques qui ont été envisagées en tant que récepteurs. Ensuite, je discuterai des difficultés de synthèse rencontrées. Je développerai la synthèse du complexe à ligand éthylnpyridine macrocyclique $[C^N^N]Pt-C\equiv C$ -pymac (**5**) ainsi que celle du complexe à ligand éthylnpyridine $[C^N^N]Pt-C\equiv C$ -py (**7**), composé modèle.

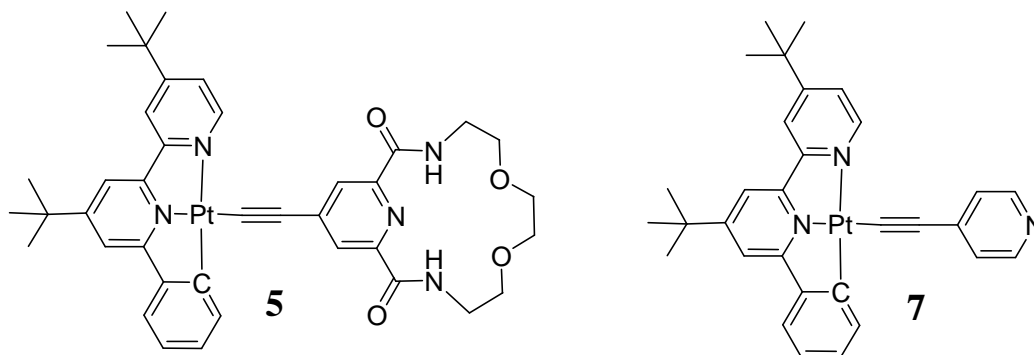


Schéma 3 : $[C^N^N]Pt-C\equiv C$ -pymac (5**) et $[C^N^N]Pt-C\equiv C$ -py (**7**).**

Après avoir discuté la caractérisation de ces complexes par spectroscopie RMN, je présenterai leurs propriétés d'absorption et d'émission. Enfin, leurs propriétés de complexation, vis-à-vis de cations de métaux de transition et de cations alcalino-terreux, seront étudiées par l'observation des modifications des propriétés optiques en absorption et émission qui en résultent.

2. Généralités sur les pyridines macrocycliques.

2.1. Trois familles pyridines macrocycliques.

Trois grands types de pyridines macrocycliques peuvent être rencontrés dans la littérature. Elles se distinguent par les fonctions mises en jeux au sein du macrocycle et ils peuvent être classés :

- polyaminopyridine (type I), où le macrocycle est constitué pour majorité de fonctions amines reliées par des chaînes aliphatiques
- aminopolyétherpyridine (type II), où le macrocycle est constitué de fonctions amines et polyéthers
- amidopolyétherpyridine (type III), où le macrocycle compte comme fonctions des amides et des éthers.

Dans cette partie, je décrirai brièvement les différents types de pyridines macrocycliques.

2.1.1. Type I : pyridines à macrocycle polyamines.

Les pyridines macrocycliques de type I (Schéma 4) possédant des fonctions amines sont principalement utilisées en tant que ligands de cations de métaux de transition et de lanthanides.¹⁻⁵ Les fortes constantes de stabilité ont permis les études par diffraction des rayons X des complexes obtenus dans la plupart des cas. D'autre part, des analogues acycliques de type I ont été réalisés en tant que copule chirale en catalyse asymétrique.⁶⁻⁸

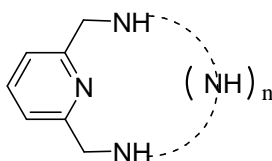


Schéma 4 : Macrocycle de type I.

La présence des amines confère au macrocycle de très bonnes constantes de stabilité dans des milieux polaires comme l'eau. Ainsi, Delgado *et al.* ont décrit une série de ligands (par exemple **A** et **B**) aptes à coordonner des cations de métaux de transition tels le cuivre (II), le nickel (II) ou encore le plomb (II) (Tableau 1).¹

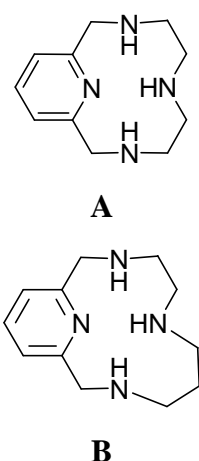
	Cation (M(NO ₃) ₂)	log Ks (A)	log Ks (B)
 <p>A</p> <p>B</p>	Mn ²⁺	8,8 ± 0,2	7,3 ± 0,1
	Fe ²⁺	12,5 ± 0,1	10,8 ± 0,2
	Ni ²⁺	17,0 ± 0,1	16,8 ± 0,3
	Cu ²⁺	20,1 ± 0,2	18,6 ± 0,3
	Zn ²⁺	14,4 ± 0,2	14,3 ± 0,2
	Cd ²⁺	12,6 ± 0,1	11,6 ± 0,1
	Pb ²⁺	15,4 ± 0,1	9,7 ± 0,8

Tableau 1 : gauche : composés A et B ; droite : constantes de stabilité obtenues dans l'eau par potentiométrie ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $I = 0,10\text{ M}$).

On remarque que les constantes de stabilité du composé **B** sont plus faibles que celles obtenues avec le composé **A**. De plus, pour chaque ligand l'évolution des constantes d'association suit la série de Irving-Williams⁹, avec une augmentation de la constante de stabilité du manganèse (II) vers le cuivre (II) (Mn<Fe<Co<Ni<Cu>Zn). On remarque aussi que le composé **A** a une bonne affinité pour le plomb (II).

2.1.2. Type II : pyridines à macrocycle éther-amines.

Les macrocycles de type II sont construits autour d'un noyau pyridine et sont constitués de fonctions éthers et amines (Schéma 5). Ils sont utilisés en tant que ligand de cations de métaux alcalino-terreux, de transition ou de lanthanides,^{10,11} la reconnaissance de molécules,¹² en assemblage supramoléculaire¹³ et en catalyse¹⁴⁻¹⁶.

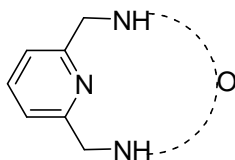


Schéma 5 : Macrocycle de type II.

La complexation de cations a été étudiée par diffraction des rayons X ou par spectroscopie RMN ^1H . Nous pouvons citer comme exemple un cryptand ayant deux pyridines dérivant des macrocycles de type II capable d'encapsuler sélectivement les ions Li^+ et Na^+ (Schéma 6).¹¹ Le calcul des constantes d'association a été réalisé par spectroscopie RMN ^1H par ajout de sels de picrate (Pic) des cations précités. Les constantes ($\log K_s$) mesurées dans le méthanol- d^4 pour le lithium (I) et le sodium (I) sont respectivement de 3,7 et 3,2.

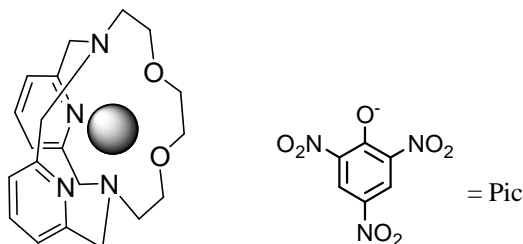


Schéma 6 : Encapsulation de cations LiPic ou NaPic.

Les macrocycles de types II sont également aptes à donner et à accepter des liaisons hydrogène, avec respectivement les amines et les fonctions éthers ainsi que l'atome d'azote de la pyridine. Ainsi, l'interaction de pyridines macrocycliques de type II chirales avec un sel de perchlorate d'ammonium de *S*-[α -(1-naphthyl)éthyle] a pu être mise en évidence par spectroscopie RMN ^1H .¹²

2.1.3. Type III : pyridines à macrocycle éther-amides.

Les pyridines macrocycliques de type III possèdent des fonctions amides et éthers au niveau du macrocycle (Schéma 7).

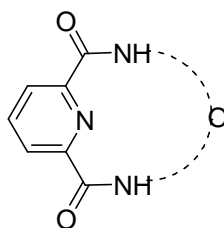
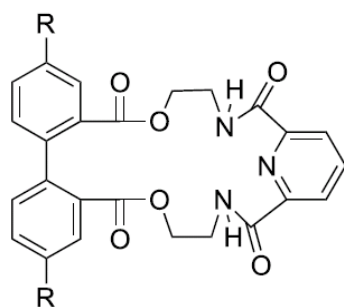


Schéma 7 : macrocycle de type III.

Les macrocycles ont des propriétés de donneur et d'accepteur de liaisons hydrogène conférées par la présence des amides (accepteur ($\text{C}=\text{O}$) et donneur (N-H)), des éthers (accepteur) et de l'azote de la pyridine (accepteur).¹⁷⁻²⁰ Cette capacité à donner des liaisons hydrogène permet d'utiliser les macrocycles en reconnaissance d'anions.^{21,22} Par exemple, le composé **C** permet de mettre en évidence la présence d'ions fluorures par colorimétrie (Figure 2).²²



C, R = NO₂

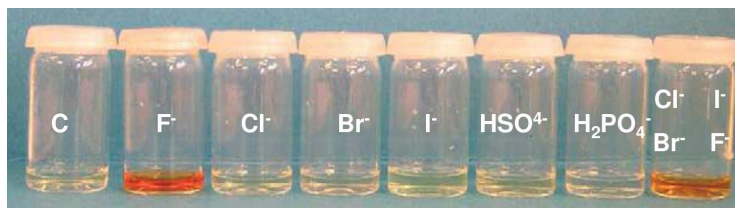


Figure 2 : Composé C, expériences colorimétriques dans l'acétonitrile (1.10^{-2} M, 298 K) en présence de différents anions et compétition entre les halogénures.

Des composés de type III plus simples aptes à coordonner à des cations alcalino-terreux (Ca^{2+}) et des cations de métaux de transition (Cd^{2+} , Pb^{2+}) ont été publiés (Schéma 8).^{23,24} La discrimination est possible non seulement par la taille du macrocycle mais aussi par les atomes mis en jeu lors de la coordination.

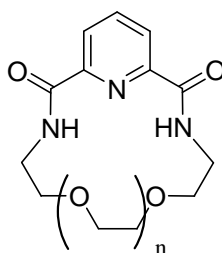


Schéma 8 : Pyridine macrocyclique $n=0, 1, 2, 3$.

Dans le cas du calcium (II), les atomes coordinants sont les oxygènes des carbonyles, conduisant à des complexes exocycliques. Lorsque le cycle est assez grand ($n > 1$) les études par spectroscopie RMN ^1H montrent un déblindage du proton H^{para} (Figure 3 gauche).²⁴ La coordination du cation par les atomes d'oxygènes des carbonyles induit une rotation du macrocycle autour de la pyridine. Le proton H^{para} se trouve alors à proximité des atomes d'oxygènes des éthers, dont le signal en RMN ^1H se trouve déblindé.

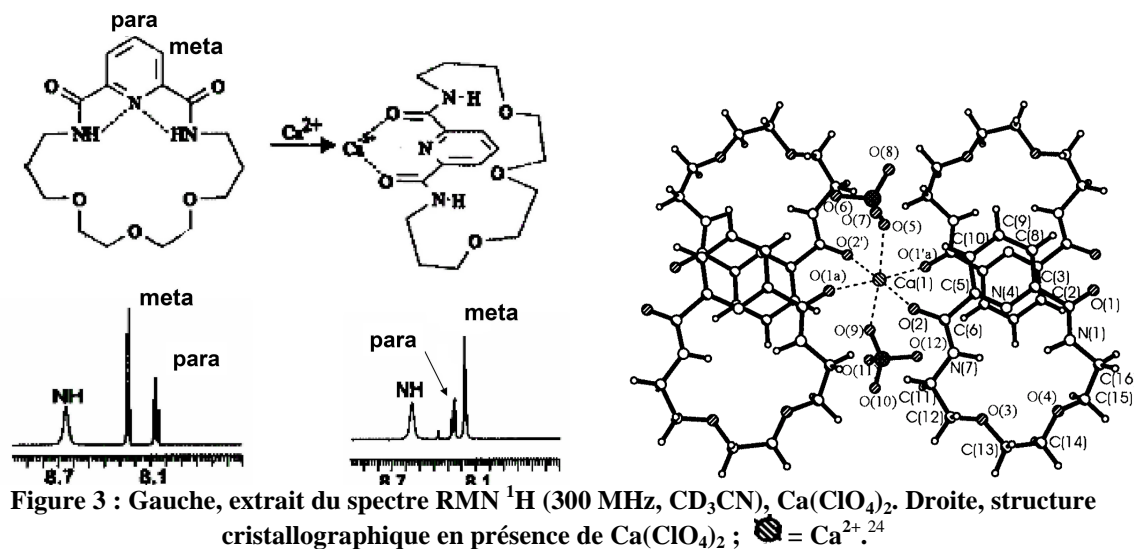


Figure 3 : Gauche, extrait du spectre RMN ^1H (300 MHz, CD_3CN), $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$. Droite, structure cristallographique en présence de $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$; Ca^{2+} .

Dans le cas de macrocycles plus petits ($n = 0, 1$), le cycle ne peut pas effectuer de rotation autour de la pyridine, il y a alors formation d'un réseau dans lequel quatre carbonyles de quatre macrocycles différents coordinent un cation de calcium (II). Cette hypothèse est confortée par la détermination d'une structure cristallographique d'un complexe de calcium (II), qui indique clairement qu'à l'état solide, quatre macrocycles participent à la coordination du calcium (II) dans une stœchiométrie 2 : 1, au moyen des carbonyles, alors que les atomes d'azote des pyridines ne sont pas impliqués (Figure 3 droite).

Dans le cas du plomb (II), l'atome d'azote de la pyridine intervient lors de la coordination.²⁴ En effet, le signal RMN ^{15}N de la pyridine macrocyclique ($n = 1, 2$) en présence de plomb (II) subit un déblindage de plusieurs ppm (de 1 ppm à 7 ppm). Le complexe formé serait donc de type endocyclique, et impliquerait également la participation des atomes d'oxygène des ponts éthers formant le macrocycle.

2.2. Effet *template*.

La synthèse des macrocycles de type I et II se fait par la condensation d'une diamine terminale (polyamine ou amino-éther) sur une pyridine dialdéhyde (agent cyclisant) en présence d'un cation afin de créer un effet de matrice (*template effect*). Cette méthode est bien décrite dans la littérature pour l'obtention de polyamines macrocycliques (Figure 4).^{3,13,25,26} Un cation (Ni^{2+} pour le type I et Mg^{2+} pour le type II) va préformer le cycle en se coordonnant à la diamine. Ensuite, la condensation est facilitée par une interaction entre l'atome d'azote de la pyridine dialdéhyde et le cation. Dans la dernière étape, le cation est éjecté de sa sphère de coordination par ajout soit d'ion cyanure pour le nickel (II) (précipitation de NiCN_2), soit par hydrolyse pour le magnésium (II).

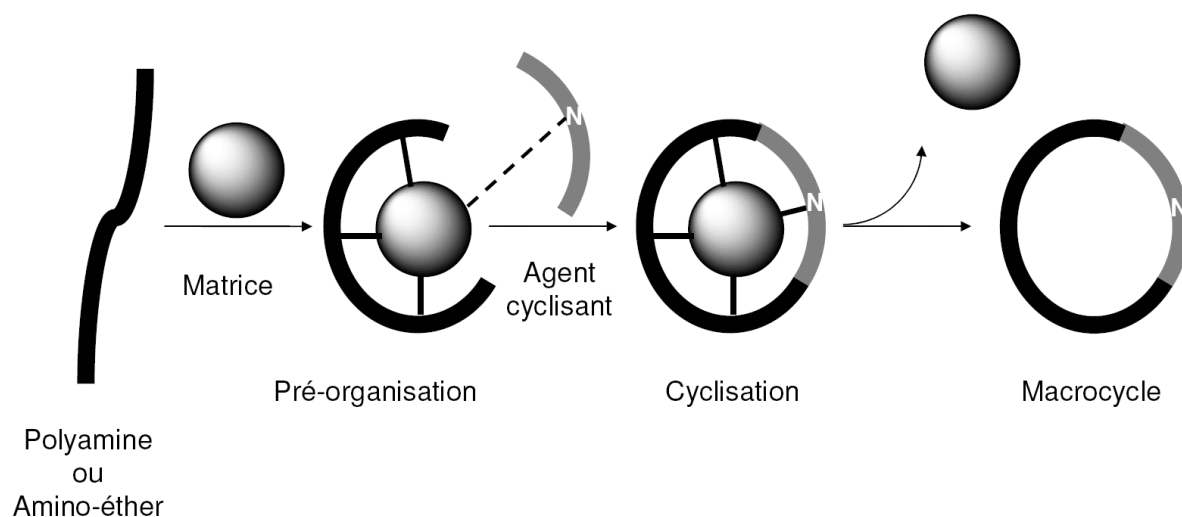


Figure 4 : Mécanisme de l'effet matrice.²⁷

Pour l'obtention des macrocycles de type I, nous nous sommes particulièrement intéressés aux recherches du Pr. Handel avec qui nous avons collaboré pour ce chapitre. Son groupe s'intéresse notamment à la synthèse et à la fonctionnalisation de tétraazamacrocycles. Les cyclames et cyclènes fonctionnalisés sont étudiés en tant que ligand pour des métaux de transition et des lanthanides.^{28,29}

3. Synthèse et caractérisation des composés organiques et des complexes 5 et 7.

Nous avons envisagé trois complexes ayant pour récepteur des dérivés des pyridines macrocycles précédemment présentées (type I, type II et type III) (Schéma 9). Les complexes proviendraient du couplage entre l'alcyne vrai d'un des récepteurs et le $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]PtCl$. Les alcynes intermédiaires proviendraient du couplage de Sonogashira-Hagihara entre le triméthylsilyl acétylène (TMSA) et les macrocycles **9**, **10** ou **3**. Les macrocycles **9** et **10**, respectivement de type I et II, sont issus d'une cyclisation par effet matrice entre le dialdéhyde **8** et la diamine dans les conditions adéquate suivant qu'il s'agit de la N-(2-aminoéthyl)éthane-1,2-diamine pour le type I ou la 2,2'-(éthylènedioxy)bis(éthylamine) pour le type II. Le produit **8** proviendrait du diester iodé **2** qui est le point de divergence synthétique.

L'alcyne intermédiaire **4** proviendrait du couplage au palladium entre le produit **3** avec le TMSA. Ce dernier est issu de la cyclisation sans effet matrice du diester **2** et la 2,2'-(éthylènedioxy)bis(éthylamine). Le produit **2** proviendrait de la substitution de l'hydroxyle de l'ester **1** issu de l'acide chélidamique commercial.

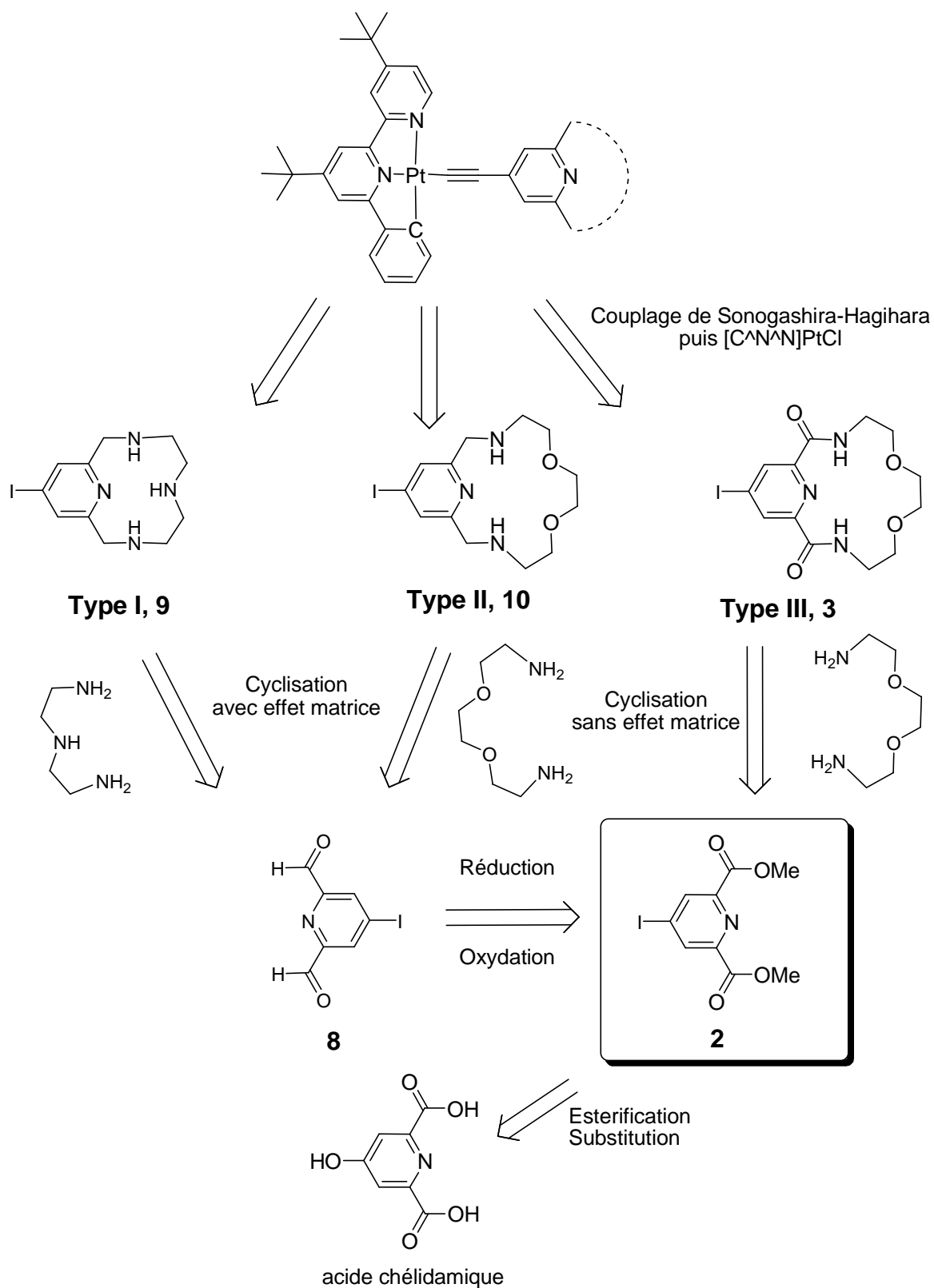


Schéma 9 : Rétrosynthèse.

3.1. Premières synthèses envisagées.

La synthèse des récepteurs de type I et II passe par l'obtention du dialdéhyde **8**. Ce produit est obtenu à partir du diester **2**, qui subit d'abord une réaction de réduction en diol par action du borohydrure de sodium dans l'éthanol (Schéma 10). Ensuite, le diol intermédiaire est oxydé en dialdéhyde par le dioxyde de sélénium dans un mélange 1,4-dioxane/eau.¹⁴

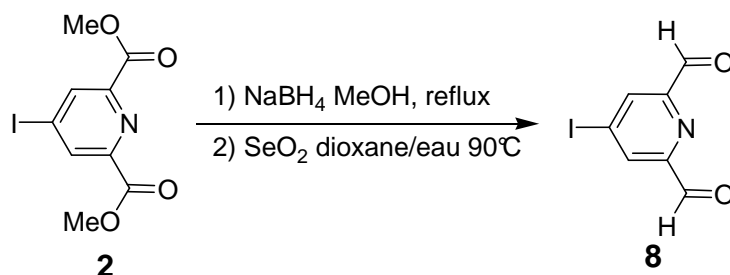


Schéma 10 : Synthèse du dialdéhyde **8**.

Le dialdéhyde **8** permet l'accès aux composés macrocycliques **9** (type I) et **10** (type II) (Schéma 11).

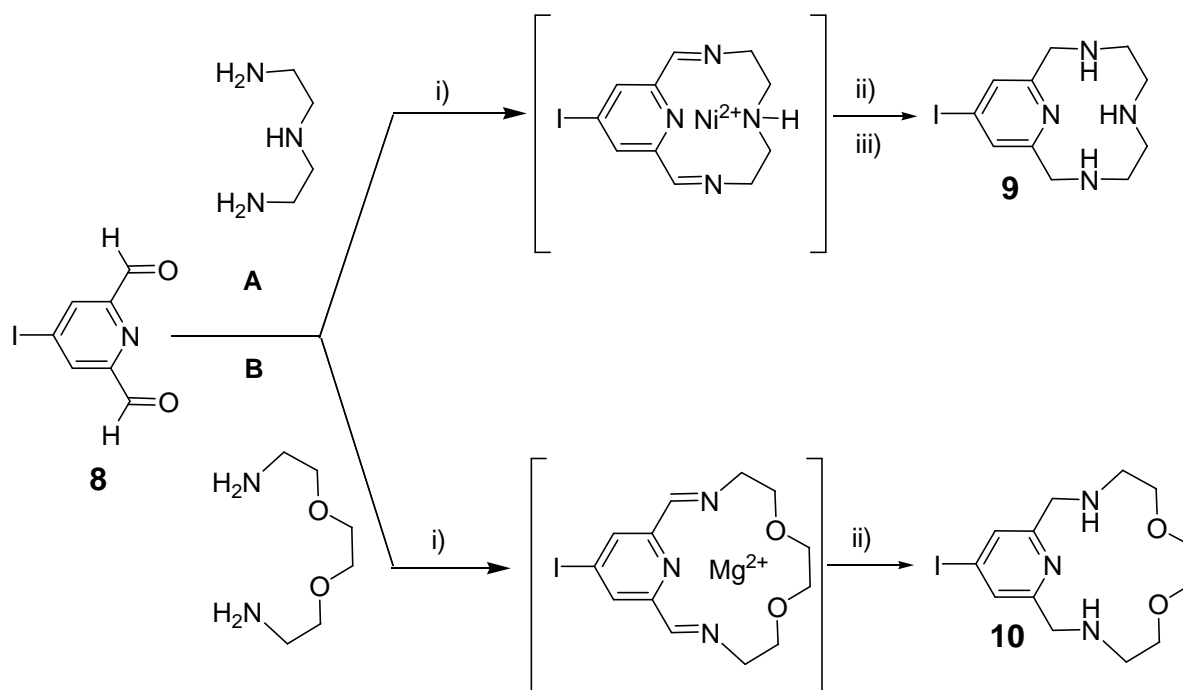


Schéma 11 : A : i) NiCl₂, EtOH T.A. ii) NaCN iii) NaBH₄, EtOH ; B : i) MgCl₂, EtOH ii) NaBH₄, EtOH.

Concernant l'accès au composé **9**, la réaction est effectuée à température ambiante dans l'éthanol et en présence de chlorure de nickel (II) pour l'effet *template*.²⁶ Après filtration et évaporation des solvants, le brut est traité avec du cyanure de sodium puis avec du borohydrure de sodium. Après traitement de la réaction, nous ne détectons pas la formation du macrocycle désiré (**9**) ni par spectroscopie RMN ¹H, ni par spectrométrie de masse.

La synthèse du composé **10** se déroule dans des conditions analogues à celle de **9**, mais l'effet de matrice est provoqué par le chlorure de magnésium (II). L'imine intermédiaire est réduite par le borohydrure de sodium en large excès.^{14,15} Après traitement, nous avons isolé l'équivalent déshalogéné **10-H** (Schéma 12) du produit **10**. Curieusement, cette réaction parasite n'est pas observée lors de la préparation du dialdéhyde **8** qui nécessite la réduction du diester correspondant en diol, réaction se déroulant dans les mêmes conditions. La diminution du nombre d'équivalents de borohydrure de sodium, de la température et du temps de réaction ne permet pas d'obtenir le produit désiré **10**.

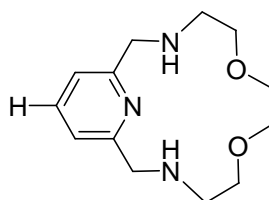


Schéma 12 : Composé 10-H.

3.2 Synthèse des composés éthylnpyridine **6** et éthylnpyridine macrocyclique **4**.

3.2.1 Synthèse de l'éthylnpyridine macrocyclique **4**.

La réaction d'estérification de l'acide chélidamique est réalisée au reflux du méthanol distillé avec une quantité catalytique d'acide sulfurique (Schéma 13).³⁰ En fin de réaction, le milieu réactionnel est porté à pH 6-7 afin de séparer la 2,6-diméthylcarboxylate-4-méthoxy-pyridine (**1'**) également formée lors de la réaction. Après traitement, le produit **1** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche (59 %).

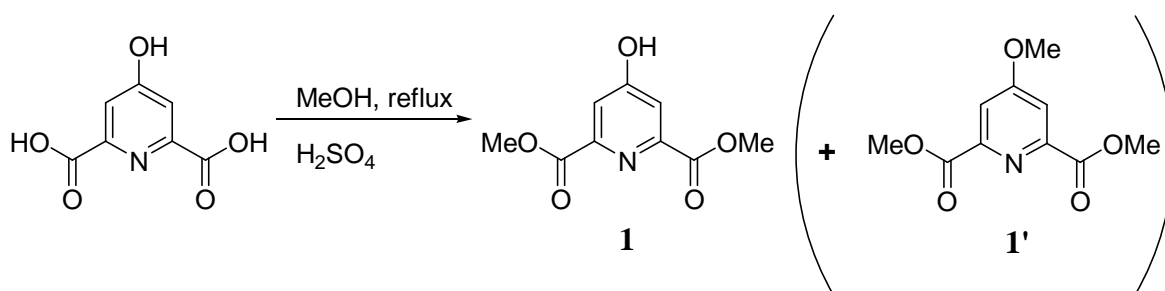


Schéma 13 : Estérification du composé **1**.

Afin de réaliser la réaction de Sonogashira-Hagihara, il est nécessaire d'introduire un halogène à la place de la fonction hydroxyle. Le cycle aromatique est fortement appauvri en électron du fait de la présence des deux groupements électro-attracteurs en position 2 et 6 de la pyridine, ce qui est favorable au couplage de Sonogashira-Hagihara. Nous avons choisi d'utiliser un dérivé iodé. La méthode la plus utilisée est la synthèse de l'intermédiaire chloré^{31,32} **2'** correspondant (obtenu par action du pentachlorure de phosphore), afin de le substituer par l'iode (Schéma 14). La substitution est réalisée soit dans un mélange d'acide phosphoreux (H_3PO_3) et d'iodure d'hydrogène¹⁴ (**A**), soit en présence d'iodure de sodium sous ultra-sons^{33,34} (**B**).

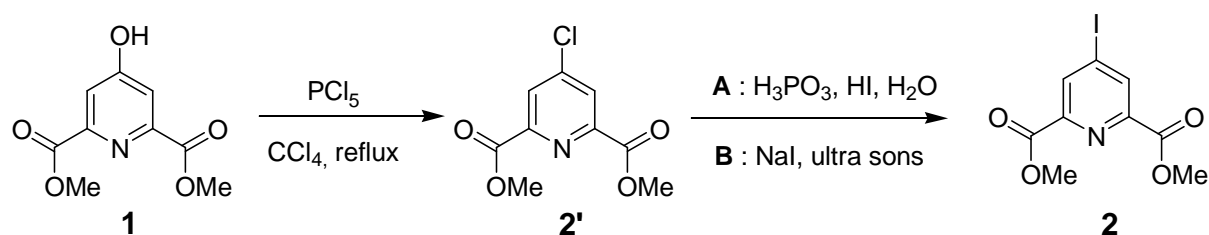


Schéma 14 : Voies alternatives de synthèse du dérivé iodé **2**.

Toutefois, nous avons choisi d'adapter une méthode récente publiée par Kato *et al.*, permettant l'obtention en une étape du dérivé iodé.^{33,35} Cette méthode a été décrite dans le cadre d'une substitution d'un hydroxyle d'une pyridine par un brome et elle se déroule en présence de pentoxyde de phosphore, de bromure de tétrabutyle d'ammonium au reflux du toluène.

Cette méthode présente l'avantage de ne pas avoir à manipuler des composés fortement toxiques, tels que les penthalogénures de phosphore utilisés dans les autres voies de synthèse^{31,32}. Nous pouvons proposer un mécanisme de substitution nucléophile aromatique qui consiste en « l'hydrolyse » du pentoxyde de phosphore par le substrat (Schéma 15). Tout d'abord, l'attaque de l'hydroxyle sur un des phosphores permet la génération d'une base *in situ*. Le groupement polyphosphoré, étant fortement labile, est facilement déplacé par l'attaque nucléophile de l'halogénure.

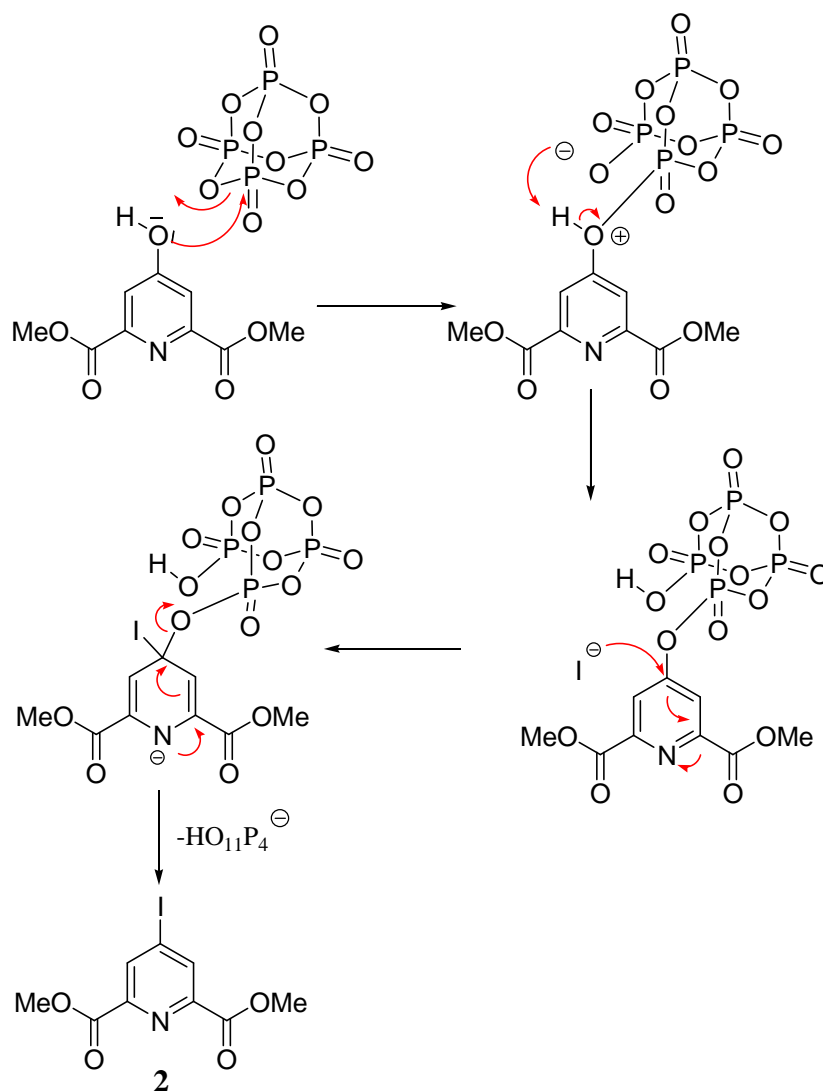


Schéma 15 : Proposition de mécanisme de iodation en présence de P_2O_5 et Bu_4NI .

Un excès d'iodure de tétrabutyle d'ammonium est ajouté à une solution de pentoxyde de phosphore dans du toluène anhydre et mis à chauffer à 80°C (Schéma 16). Ensuite, l'ester **1** en solution dans du toluène anhydre est ajouté et le mélange est mis au reflux. Après purification, le composé **2** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche (90%).

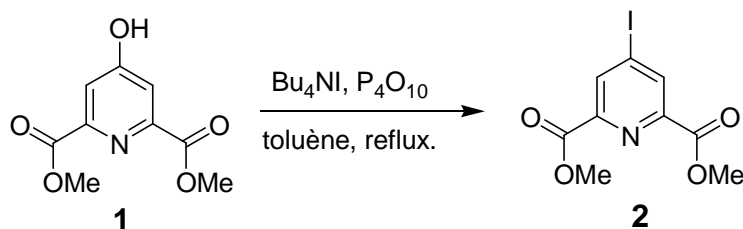


Schéma 16 : Synthèse du composé **2**.

Le spectre RMN ^1H montre des signaux distincts entre le produit de départ **1** et le produit **2**. Le signal des protons aromatiques est fortement déblindé, passant de 7,44 ppm (**1**) à 8,68 ppm (**2**).

L'étape suivante est la réaction de cyclisation qui est réalisée par action de la 2,2'-(éthylènedioxy)bis(éthylamine) sur le composé **2**, dans le méthanol distillé à température ambiante (Schéma 17). Elle ne nécessite pas d'effet de matrice. Le composé désiré **3** est obtenu après évaporation du solvant et purification sur gel de silice, sous la forme d'une poudre blanche (70%).^{23,36,37}

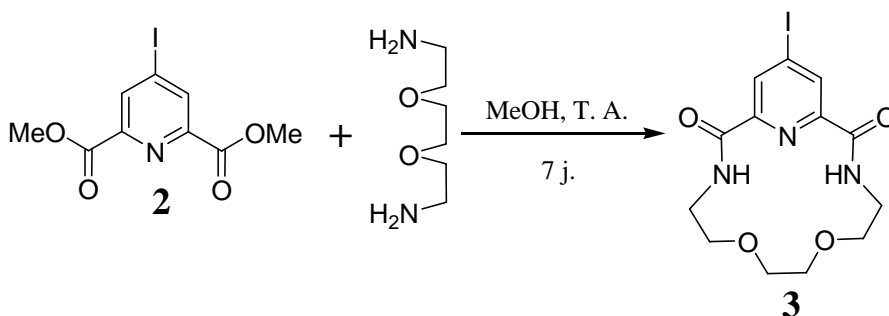
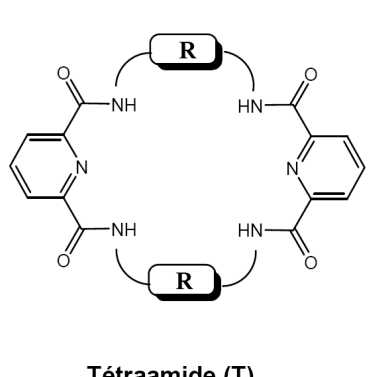


Schéma 17 : Réaction de cyclisation.

La sélectivité de formation du macrocycle bisamide, plutôt que tétraamide ou oligomère, s'explique par la taille de la diamine (Figure 5).²³ En effet, l'accroissement du nombre de groupes éther favorise la formation du produit macrocycle tétraamide au détriment du produit bisamide. *A contrario*, dans le cas de la 2,2'-oxybis(éthylamine), seul le produit de forme tétraamide est observé avec un faible rendement. Quant au cas du produit **3**, il précipite en cour de réaction.



Tétraamide (T)

R	Diamide	T
	-	21 %
	80 %	6 %
	45 %	16 %

Figure 5 : Rendements de formation de diamine et tétraamide.²³

L'alcyne vrai (**4**), nécessaire au couplage avec le chloroplatine, est préparé via le produit silylé correspondant par réaction de **3** avec du triméthylsilylacétylène (Schéma 18).^{38,39} La liaison Si-C est clivée en milieu basique en présence de carbonate de potassium dans un mélange méthanol/eau/dichlorométhane. Le produit **4** est obtenu, après une chromatographie sur gel de silice, sous la forme d'une poudre blanche (80 %).

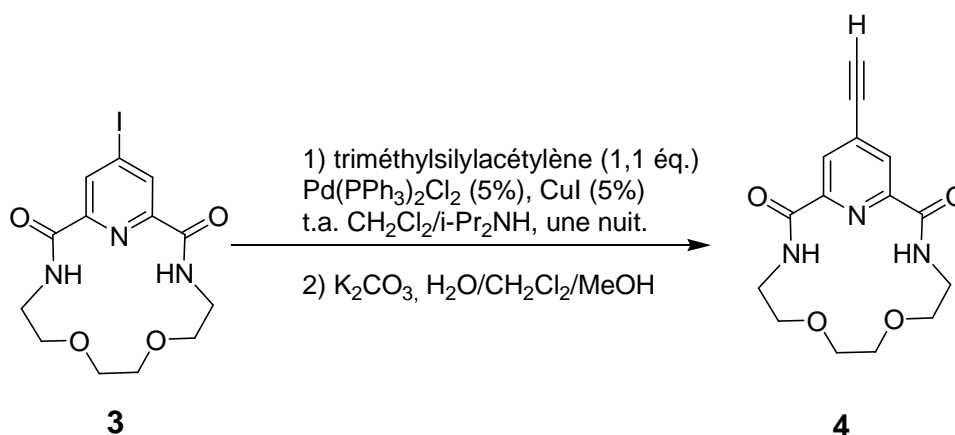


Schéma 18 : Synthèse du composé **4**.

3.2.2. Synthèse de la 4-éthynylpyridine **6**.

Nous avons souhaité avoir un composé modèle pour les études en spectrométrie UV-visible et de luminescence. Pour cela, nous avons entrepris de synthétiser le complexe de platine **7** dont le précurseur organique est la 4-éthynylpyridine **6**. Ce composé est obtenu à partir de l'hydrochlorure de la 4-bromopyridine.⁴⁰⁻⁴²

L'hydrochlorure de la 4-bromopyridine (Schéma 19) est mis dans un milieu diisopropylamine/dichlorométhane durant une nuit, afin de neutraliser le sel. Le triméthysilyle acétylène et les réactifs du couplage de Sonogashira-Hagihara sont ajoutés et la réaction est agitée 20 h à température ambiante et à l'abri de la lumière.⁴⁰⁻⁴² La liaison Si-C est clivée dans des conditions plus dures que précédemment, grâce à un mélange de soude et de méthanol. Après chromatographie sur gel de silice, le produit **6** est obtenu avec un rendement de 38 % sous la forme d'une poudre jaune virant rapidement (quelques minutes) au marron, du fait de sa photosensibilité. Le composé **6** est rapidement engagé dans l'étape de complexation avec le chloroplatine.

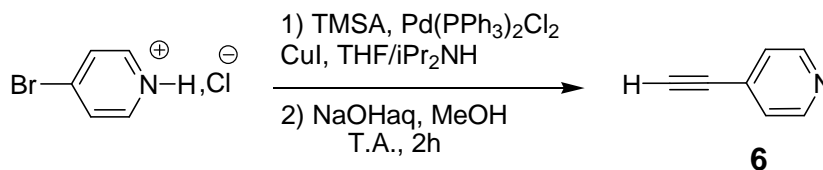


Schéma 19 : Synthèse de la 4-éthynylpyridine.

3.3. Synthèses des complexes 5 et 7.

3.3.1. Synthèse du complexe $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]\text{-Pt-C}\equiv\text{C-py}$, 7.

Le composé **6** a été rapidement engagé dans l'étape de couplage avec $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]\text{PtCl}$, réalisée dans des conditions basiques : MeONa/MeOH (Schéma 20). Le composé **6** est additionné à un mélange de méthanolate de sodium/méthanol et le mélange réactionnel est agité 30 min à température ambiante après dégazage de la solution. $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]\text{PtCl}$ est additionné, puis le milieu réactionnel est agité une nuit à 40°C. Une chromatographie sur alumine permet d'obtenir le produit **7** sous la forme d'une poudre jaune clair (53 %).

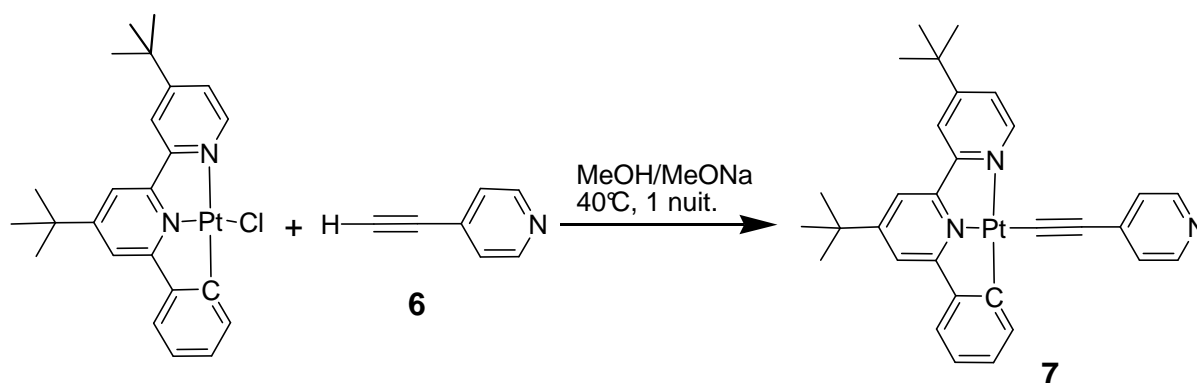


Schéma 20 : Synthèse du complexe 7.

3.3.2. Synthèse du complexe $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]\text{-Pt-C}\equiv\text{C-pymac}$, 5.

La méthode utilisée pour le complexe **7** ne peut pas s'appliquer au complexe **5**, du fait de la présence des groupements amides sensibles aux conditions basiques et aux attaques nucléophiles du méthanolate. Nous avons choisi d'utiliser le couplage développé par Hagihara *et al.* dans les années 1970. La réaction met en jeu une déhydrohalogénéation catalysée par le cuivre (I) en présence d'une amine.⁴³⁻⁴⁶

Le composé **5** a été synthétisé en utilisant de l'iodure de cuivre dans des quantités catalytiques dans un mélange diisopropylamine/dichlorométhane (Schéma 21). Après réaction, une chromatographie sur gel de silice permet d'obtenir le produit **5** sous la forme d'un solide marron (73 %).



3.4. Caractérisation des complexes 5 et 7.

Les complexes **5** et **7** (Schéma 22) ont été caractérisés par spectrométrie de masse haute résolution, par analyse élémentaire et par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C .



Le spectre RMN ^1H (Figure 6) du complexe **7** permet de mettre en évidence le déplacement chimique du proton $\text{H}^{6\text{py}}$ de la pyridine à 9,02 ppm. De plus, des couplages forts existent entre le ^{195}Pt de spin 1/2 (33,8 %) et les protons $\text{H}^{6\text{py}}$ de la pyridine et $\text{H}^{6\text{ph}}$ du phényle. Le proton $\text{H}^{6\text{py}}$ montre un couplage plus faible ($^3J_{\text{Pt-H}} = 18 \text{ Hz}$) que le second (7,86 ppm, $^3J_{\text{Pt-H}} = 64 \text{ Hz}$).

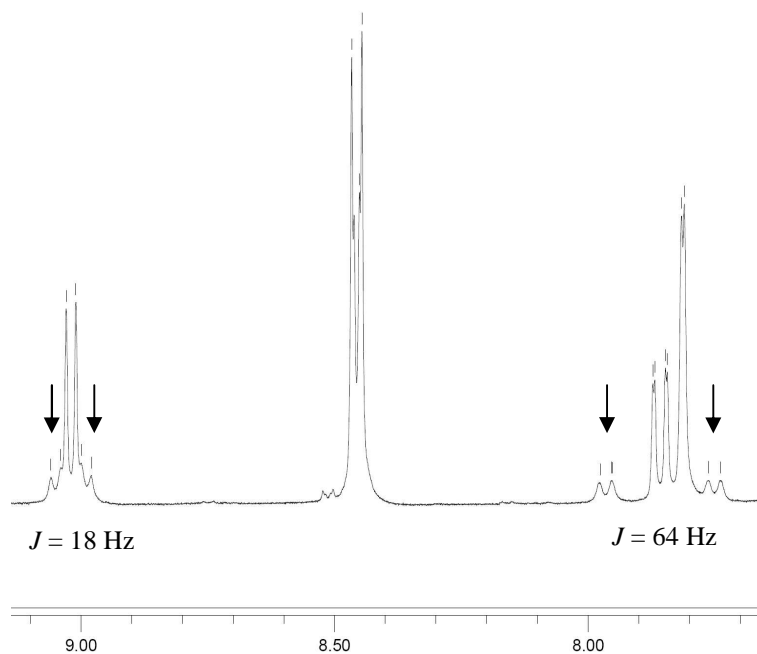


Figure 6 : Extrait du spectre RMN ^1H du complexe **7 (300 MHz ; CDCl_3) δ ppm.**

Le spectre RMN ^1H du complexe **5** permet de mettre en évidence les signaux du proton H^6 de la pyridine et des protons des amides (Figure 7). Le proton $\text{H}^{6\text{py}}$ est dans la même zone de déplacement chimique (9,05 ppm) que dans le cas du complexe **7** (9,02 ppm). De la même manière que dans le cas de **7**, le spectre RMN ^1H met en évidence l'existence de couplage entre le proton $\text{H}^{6\text{py}}$ et le ^{195}Pt ($J_{\text{Pt-H}} = 17,2 \text{ Hz}$). Il en est de même pour le proton $\text{H}^{6\text{ph}}$ (7,85 ppm) du phényle qui montre un couplage plus fort ($J_{\text{Pt-H}} = 64 \text{ Hz}$). Les couplages, entre les protons et le ^{195}Pt , sont identiques dans le cas du complexe **7** et du complexe **5**.

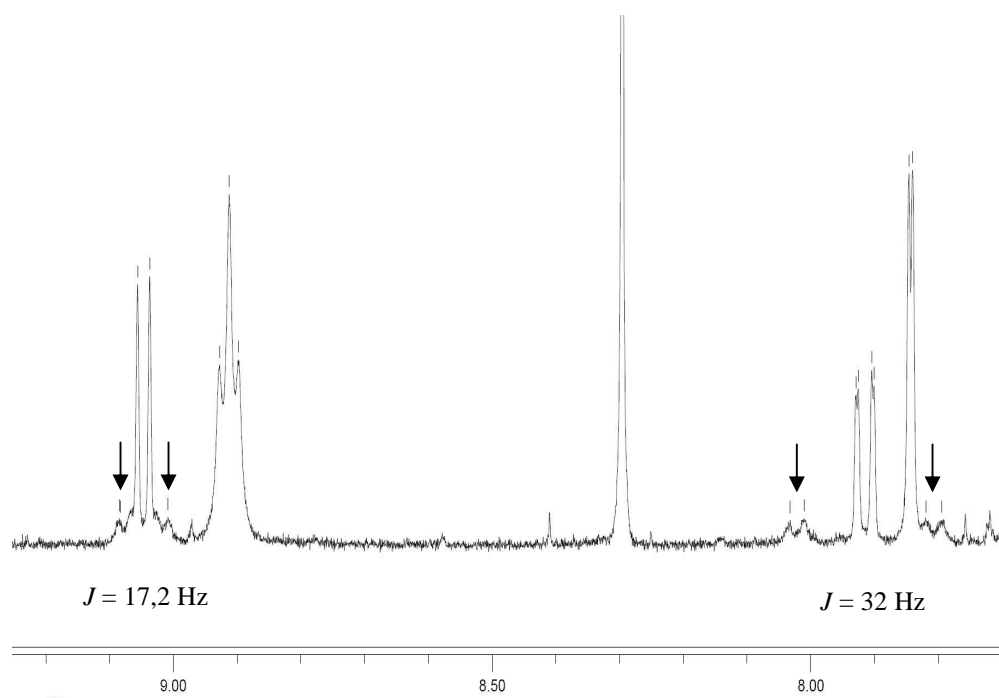


Figure 7 : Extrait du spectre RMN ^1H du complexe 5 (300 MHz ; CDCl_3) δ ppm.

4. Etudes photophysiques des complexes **5** et **7**.

4.1. Spectre d'absorption.

Les spectres d'absorption des deux complexes **5** et **7** ont été réalisés dans l'acétonitrile et à température ambiante (Figure 8). Ils sont d'allure similaire avec un léger déplacement bathochrome entre le spectre d'absorption de **7** et celui de **5**.

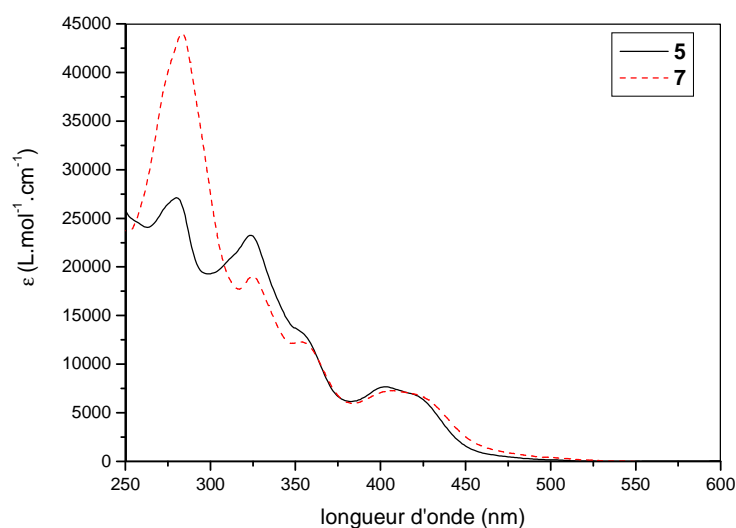


Figure 8 : Spectres d'absorption de **5** et **7** dans CH_3CN à 298 K.

Le spectre du complexe **5** présente deux bandes d'absorption intenses à 280 nm ($27\,100\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et 322 nm ($23\,100\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), ainsi qu'une large bande moins intense centrée sur 410 nm ($7\,100\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) (Tableau 2). De la même manière, le spectre d'absorption du composé **7** présente deux bandes d'absorption intense à 280 nm ($42\,700\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et 330 nm ($18\,600\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et une bande large moins intense autour de 430 nm ($6\,600\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Complexes	λ_{max} (nm) (ϵ , $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
5	280 (27 100), 322 (23 100), 360 (12 500) 410 (7 100)
7	280 (42 700), 330 (18 600), 360 (11 800) 430 (6 600)

Tableau 2 : Caractéristiques d'absorption des complexes **5** et **7** dans CH_3CN , à 298 K.

Les bandes d'absorption situées entre 250 nm et 375 nm sont attribuées aux transitions intraligand ($\pi \rightarrow \pi^*$) du ligand phénylbipyridine (IL) et éthynylpyridine (IL') par analogie avec les transitions observées dans le même domaine spectral pour des complexes ayant un ligand éthynylaromatique appauvri en électron par un substituant électro-attracteur (e.g. NO_2).^{42,47,48} La large bande entre 375 nm et 475 nm est attribuée au transfert de charge du métal vers le ligand phénylbipyridine (MLCT, $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^* [C^{\wedge}N^{\wedge}N]$) avec probablement une contribution du transfert de charge interligand, du ligand éthynylpyridine (L') vers le ligand phénylbipyridine (L) ($L'LCT, \pi (-C\equiv C-) \rightarrow \pi^*$).^{42,47,48}

Le déplacement vers les plus hautes énergies (20 nm) des bandes d'absorption situées dans le visible de **5** comparativement à **7**, peut s'expliquer par deux facteurs : (i) le complexe **5** a un ligand acétylénique plus accepteur que **7** dû à la présence de groupes électro-attracteurs amides en α de l'atome d'azote de la pyridine. (ii) la présence probable de liaisons hydrogènes entre l'atome d'azote de la pyridine et les hydrogènes des amides (Schéma 23). Par conséquent, la HOMO, située sur le fragment $\text{Pt}-C\equiv C\sim$,^{49,50} est stabilisée et l'écart HOMO-LUMO est plus important.

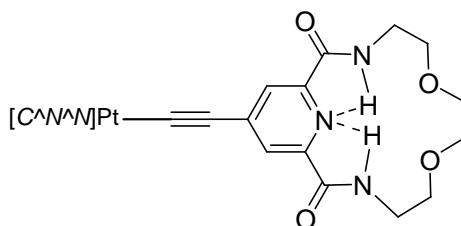


Schéma 23 : liaisons hydrogènes intramoléculaires.

Un déplacement vers le bleu du spectre d'absorption proportionnel au pouvoir électro-attracteur du ligand éthylénique a été observé précédemment. Les complexes **D** et **E** sont de parfaits exemples (Tableau 3), avec le dérivé nitro **E**.⁴⁵ La bande d'absorption de plus basse énergie est déplacée vers le bleu entre le complexe **D** (455 nm) et le complexe **E** (415 nm).

Complexes	$\lambda_{\text{abs}} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
$[(C^{\wedge}N^{\wedge}N)\text{Pt}-C\equiv C-C_6H_5]$ (D)	335 (14 000), 366 (9 980), 434 (5 180), 455 (4 940)
$[(C^{\wedge}N^{\wedge}N)\text{Pt}-C\equiv C-C_6H_4\text{NO}_2]$ (E)	338 (19 800), 375 (24 600), 415 (12 900)

Tableau 3 : Caractéristiques d'absorption des complexes **D** et **E** (CH_2Cl_2 , 298 K).

4.3. Spectre d'émission.

Les spectres d'émission des complexes ont été réalisés dans l'acétonitrile à 298 K, ainsi que dans un verre organique à 77 K (EPA : Ether/Isopentane/Ethanol, 5/5/2) (Figure 9). A 298 K, les complexes présentent des spectres d'émission similaires, non structurés et sensibles à la présence de dioxygène. De la même manière qu'en absorption un léger décalage vers le rouge entre **5** (566 nm) et **7** (572 nm). Par ailleurs, les spectres d'excitation sont fidèles aux spectres d'absorption ce qui indique que la bande d'émission des complexes **5** et **7** est indépendante de la longueur d'onde d'excitation. Pour chacun des complexes une seule espèce est responsable de l'émission observée. Les rendements quantiques sont autour de 6 % et les durées de vie de l'ordre de 500 ns (Tableau 4). A 77 K, les deux complexes **5** et **7** présentent une émission structurée ($\nu = 1300 \text{ cm}^{-1}$) bathochrome par rapport à l'émission observée à température ambiante. Cet effet est caractéristique des complexes dont la luminescence est attribuée à un état MLCT. Il est observé avec le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et ses complexes analogues un déplacement vers le bleu du spectre d'émission de 10-30 nm.^{51,52}

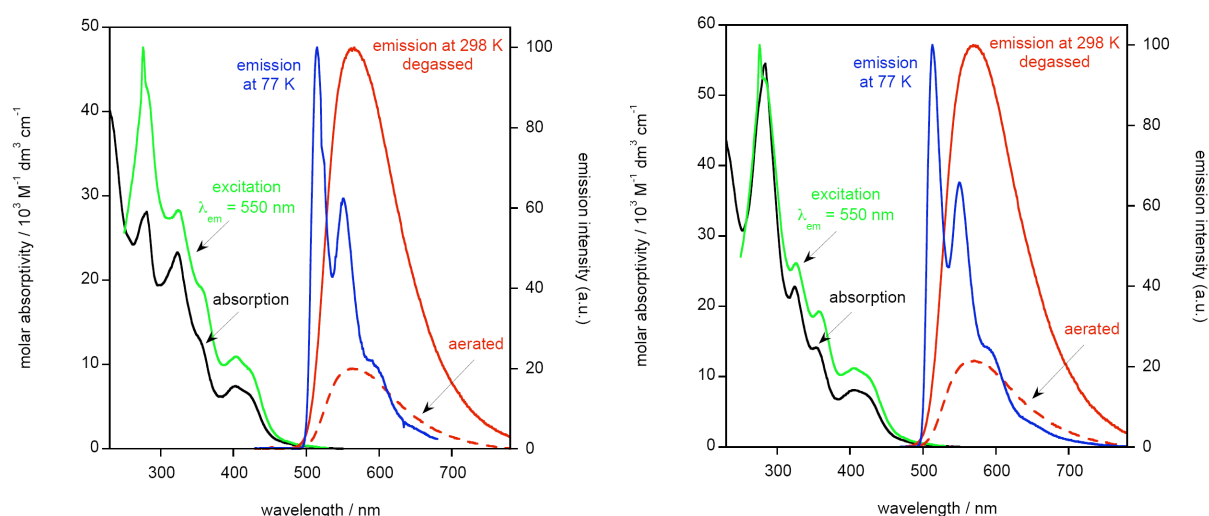


Figure 9 : Spectres d'absorption (CH_3CN), d'excitation (298 K, CH_3CN), d'émission à 77 K (EPA) à 298 K (CH_3CN). Gauche : **5, $\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 566 \text{ nm}$. Droite : **7**, $\lambda_{\text{exc}} = 430 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 572 \text{ nm}$.**

L'ensemble des caractéristiques d'émission (λ_{em} , ϕ et τ , Tableau 4) permet d'attribuer l'émission à de la phosphorescence due à l'état excité triplet de transfert de charge du métal vers le ligand phénylbipyridine ($^3\text{MLCT}$, $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^* [\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]$), avec probablement une contribution de l'état excité triplet du transfert de charge du ligand éthylnyle vers le ligand phénylbipyridine ($^3\text{L}^{\wedge}\text{LCT}$, $\pi(-\text{C}\equiv\text{C}-) \rightarrow \pi^*$).^{45,53}

Les complexes **5** et **7** présentent une émission dont la longueur d'onde d'émission est déplacée vers le bleu par comparaison avec celle du complexe $[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{-Pt-C}\equiv\text{C-Ph}$ ⁴⁵

($\lambda_{em} = 582$ nm). Le ligand éthylnpyridine **L'** est électroattracteur par rapport au ligand éthylnphényle, la densité électronique du centre métallique est diminuée via le pont π -conjugué ($-C\equiv C-$). La HOMO, centrée principalement sur le platine (II), serait ainsi stabilisée alors que la LUMO (centrée sur **L**) n'est pas ou peu affectée. Il en résulte un déplacement vers le bleu de la longueur d'onde d'émission, ceci est en accord avec nos observations. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus en spectrométrie d'absorption des complexes **5** et **7**. Les différences en absorption et en émission observées, dans le cas d'un ligand acétylénique électrodonneur ou électroattracteur illustrent l'influence de la substitution du ligand acétylénique sur les propriétés photophysiques.

complexes	solvants	λ_{em} (nm)	τ (ns)	ϕ
5	CH ₃ CN	566	600 ; 105*	0,073 0,015*
	EPA	525 ^c , 574, 600	4,7.10 ³	
7	CH ₃ CN	569	540 ; 95*	0,063 0,014*
	EPA	513 ^c , 550, 691	5,7.10 ³	

Tableau 4 : Caractéristiques d'émission des complexes **5** et **7**, CH₃CN à 298 K et EPA à 77 K. *en présence de dioxygène. ^c λ_{max} .

De la même manière qu'en absorption, la présence d'un groupement électro-attracteur sur le co-ligand induit un déplacement vers le bleu. Ce phénomène a été observé précédemment et notamment dans le cas des complexes **D** et **E** (Tableau 5).⁴⁵ La présence du groupement nitro (**E**) provoque un déplacement vers le bleu de la longueur d'onde d'émission par rapport au composé **D**, elle passe de 582 nm à 560 nm.

complexes	λ_{max}/nm Em ($\tau/\mu s$; ϕ) ^a	λ_{max}/nm Em ($\tau/\mu s$) 77K ^b
$[(C^{\wedge}N^{\wedge}N)Pt-C\equiv C-C_6H_5]$ (D)	582 (0,4; 0,04)	593, 639 (1,5)
$[(C^{\wedge}N^{\wedge}N)Pt-C\equiv C-C_6H_4NO_2]$ (E)	560 (0,9; 0,08)	610, 650 (1,4)

Tableau 5 : Caractéristiques d'émission de $[(C^{\wedge}N^{\wedge}N)Pt-C\equiv C-C_6H_5]$ **D** et $[(C^{\wedge}N^{\wedge}N)Pt-C\equiv C-C_6H_4NO_2]$ **E** ; ^a CH₂Cl₂ 298 K. ; ^b verre organique méthanol/éthanol.

5. Etude de la protonation des complexes 5 et 7.

Le noyau pyridine des complexes **5** et **7** est susceptible d'être protoné. Nous avons donc étudié l'influence de la protonation sur les spectres d'absorption et d'émission des complexes **5** et **7**. L'atome d'azote de la pyridine devant participer à la coordination des cations, ces résultats pourront, par la suite, être comparés aux spectres obtenus en présence de cations. Nous avons mis chacun des complexes **7** (Figure 10) et **5** (Figure 11) en présence d'un excès d'acide trifluoroacétique dans l'acétonitrile.

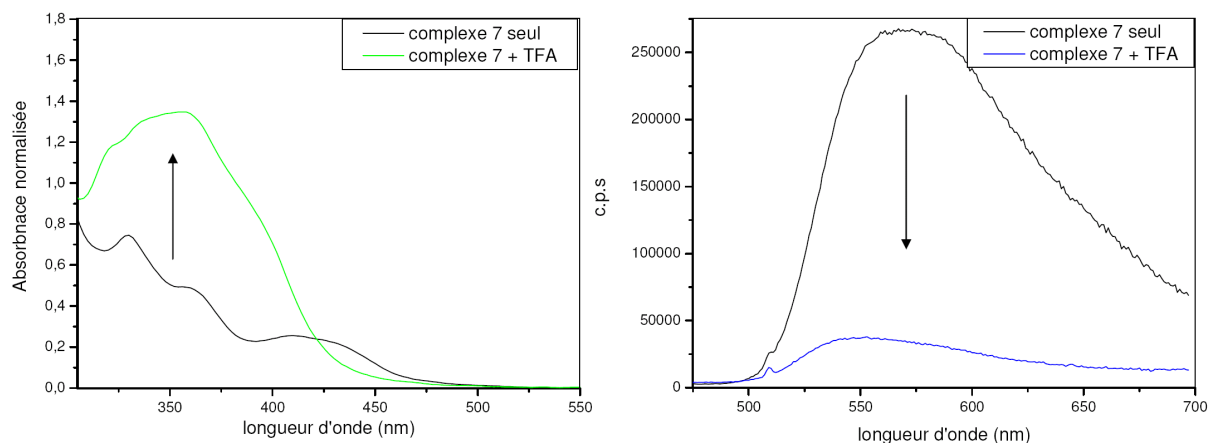


Figure 10 : Spectres d'absorption (gauche) et d'émission (droite) du complexe 7 (5.10^{-5} M, CH_3CN , 298K) en présence d'un excès d'acide trifluoroacétique.

Dans le cas du complexe **7**, nous remarquons que l'addition d'acide provoque une augmentation de l'absorbance dans l'UV accompagnée par un déplacement vers le bleu de la bande d'absorption MLCT. Ces changements en UV-visible se traduisent en spectrométrie d'émission par un déplacement vers le bleu de la bande d'émission (de 569 nm à 550 nm) ainsi qu'une forte diminution de l'intensité d'émission. Un tel comportement a déjà été décrit dans le cas de la coordination de complexes de platine à ligand bipyridine et à ligand bis(éthylnylpyridine) ($[\text{bpy}]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-py})_2$) lors de la protonation du co-ligand par l'acide chlorhydrique.⁵⁴ Le déplacement vers le bleu de la bande d'absorption MLCT peut s'expliquer par la protonation de l'atome d'azote de la pyridine qui appauvrit la densité électronique de la HOMO. Le déplacement vers le bleu de la bande d'émission est en adéquation avec les observations en UV-visible, mais la diminution de l'intensité d'émission est surprenante. En effet, il a été montré avec les complexes de platine (II) que plus l'écart énergétique entre l'état fondamental et l'état excité $^3\text{MLCT}$ augmentait, plus la luminescence était intense (*energy-gap law*).⁵⁵ La diminution de la luminescence peut être due au fait que la protonation de l'atome d'azote de la pyridine va augmenter l'énergie de l'état $^3\text{MLCT}$ est augmentée rendant accessible l'état excité d-d qui est non radiatif.

Dans le cas du complexe **5** (Figure 11), l'addition d'acide provoque une faible diminution de la bande d'absorption MLCT accompagnée par une très faible diminution du spectre d'émission sans modification de la longueur d'onde d'émission. Nous avons réalisé une titration en spectrométrie d'absorption par ajout progressif d'acide trifluoroacétique. La constante d'association calculée à l'aide de Specfit[®], est incohérente avec une erreur sur la mesure supérieure à la mesure elle-même. De plus, ces résultats sont en faveur d'un effet de dilution. Ces résultats suggèrent que la protonation de l'atome d'azote de la pyridine n'a pas eu lieu. Ceci est en accord avec l'existence de liaisons hydrogène entre les protons des amides et l'atome d'azote de la pyridine.

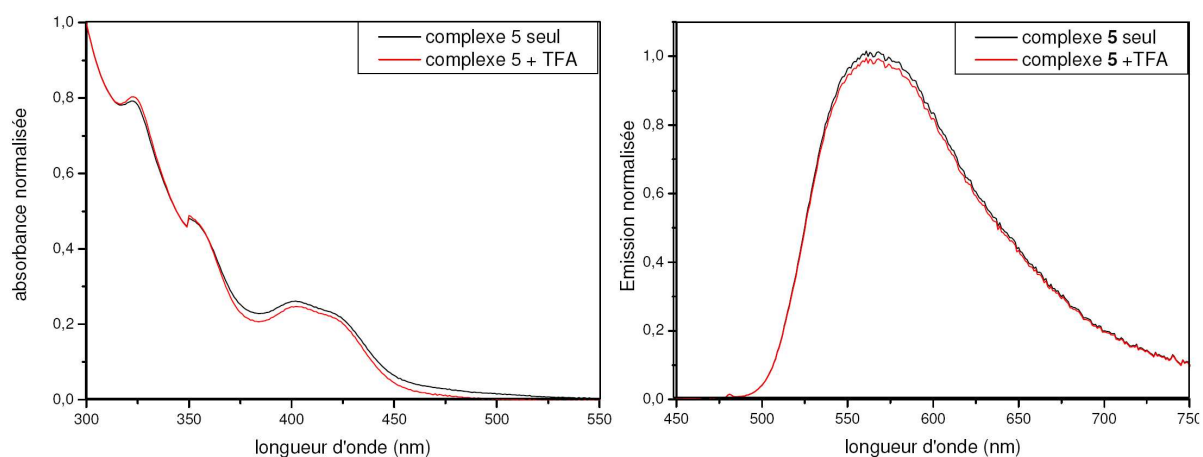


Figure 11 : Spectres d'absorption (gauche) et d'émission (droite) du complexe 5 ($5 \cdot 10^{-5}$ M, CH_3CN , 298K) en présence d'un excès d'acide trifluoroacétique.

6. Etude des propriétés complexantes des complexes **5** et **7**.

6.1. A l'état fondamental.

Les complexes **5** (Figure 12) et **7** ont été mis successivement en présence de 50 équivalents de différents cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} et Cd^{2+}) (10^{-5} M, 298 K, CH_3CN) sous forme de sels de perchlorate afin de mettre en évidence leur coordination. Aucun changement sur le spectre d'absorption n'a été observé dans le cas du complexe **7** quelque soit le cation ajouté.

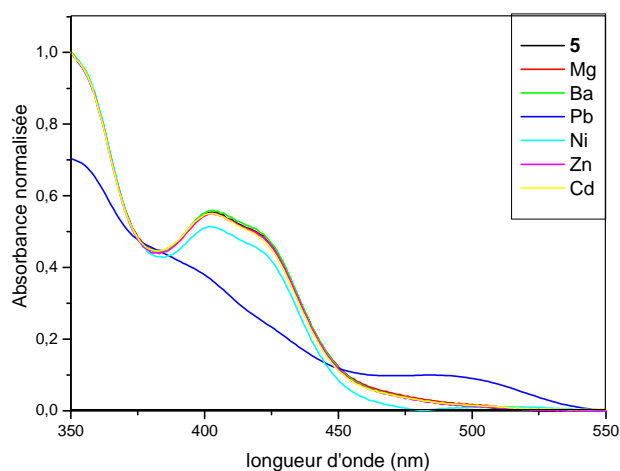


Figure 12 : Absorption de **5** en présence de 50 éq. de différents cations (10^{-5} M, CH_3CN , 298 K).

Le complexe **5** présente un comportement différent du complexe **7**. L'addition des sels de magnésium (II), baryum (II), calcium (II), nickel (II), zinc (II) et cadmium (II) ne conduit pas à une modification du spectre d'absorption. Par contre, nous observons que la présence des ions plomb (II) provoque de forts changements du spectre d'absorption avec l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption entre 500 - 540 nm et une diminution conséquente de la bande d'absorption entre 380 - 450 nm. Cette expérience démontre le caractère sélectif du complexe **5** vis-à-vis des ions plomb (II) de la série étudiée.

Nous avons réalisé une titration avec le plomb (II) (Figure 13). La présence d'un point isosbestique bien défini à 450 nm indique que deux espèces sont en équilibre en solution. Les calculs réalisés avec Specfit[®] permettent d'indiquer que l'équilibre récepteur (**5**) : substrat (Pb^{2+}) le plus probable est de 1 : 1 avec une constante de stabilité de $\log K_s^{\text{abs}} = 4,44 \pm 0,07$.

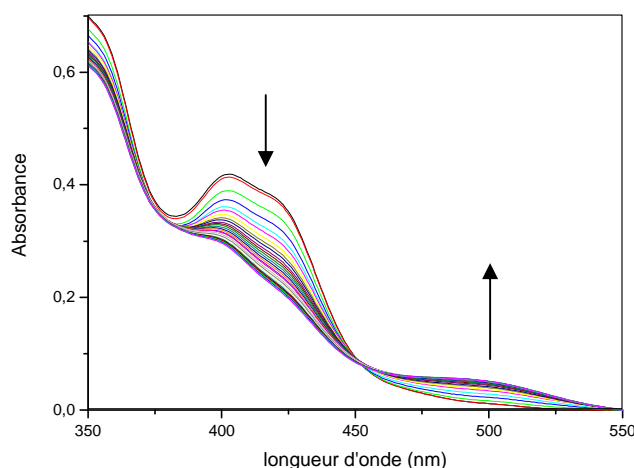


Figure 13 : Titration de **5 ($5,7 \cdot 10^{-5}$ M) avec Pb^{2+} (ajout de $1 \mu\text{L}$, $1,01 \cdot 10^{-2}$ M, de 0 à 5 éq.).**

6.2. A l'état excité.

Suite aux résultats obtenus en absorption et à l'absence de changements en spectrométrie d'émission (λ_{em} et ϕ) observés avec l'ajout des cations (jusqu'à 50 éq.) : Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} et Cd^{2+} . Nous avons réalisé l'expérience de titration du plomb (II) en émission dans l'acétonitrile à 298 K après dégazage. Nous avons choisi comme longueur d'onde d'excitation le point isosbestique (450 nm). L'ajout progressif du cation provoque une extinction partielle de l'émission (Figure 14). De façon remarquable, le fait d'introduire une quantité importante (jusqu'à 50 éq. de Pb^{2+}) ne provoque pas l'extinction totale de luminescence. Lors de la titration, les caractéristiques de l'émission résiduelle ne sont pas changées ($\lambda_{\text{em}} = 566 \text{ nm}$, $\tau = 600 \text{ ns}$).

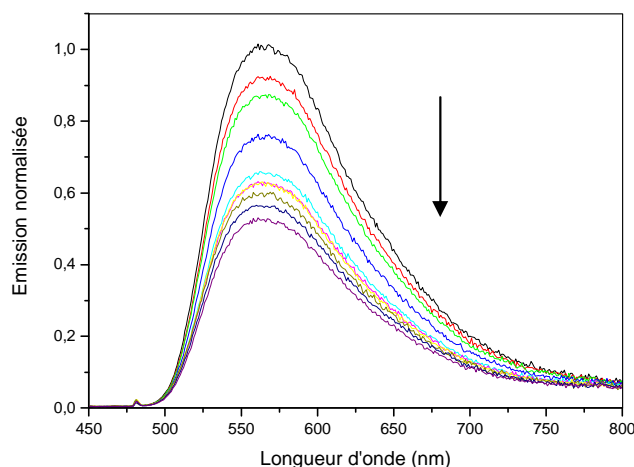


Figure 14 : Spectre d'émission de la titration de Pb^{2+} (ajout de $3 \mu\text{L}$, $1,01 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, de 0 à 3 éq.) par **5 ($5,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, CH_3CN , 298 K), $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$.**

Les calculs avec Specfit[®] confirment la stœchiométrie de 1 : 1, en accord avec les calculs effectués en absorption, et une valeur de la constante d'association de $\log K_s^{\text{em}} = 3,30 \pm 0,04$. Cette valeur est plus faible que celle calculée en absorption ($\log K_s^{\text{abs}} = 4,44 \pm 0,07$).

6.3. Voltammétrie cyclique en présence de plomb (II).

Nous avons décidé d'étudier la complexation du plomb (II) par voltammétrie cyclique. Une hypothèse est que la baisse de la phosphorescence est attribuée au fait que la LUMO, initialement centrée sur le ligand phénylbipyridine, bascule sur le ligand éthylnpyridine lors de la coordination du plomb (II). Ces modifications devraient être mises en évidence par des changements de potentiels d'oxydation et de réduction du complexe **5** en absence et en présence de plomb (II). Les mesures ont été effectuées dans l'acétonitrile, avec une électrode de platine et une électrode de calomel saturée comme référence (Figure 15).

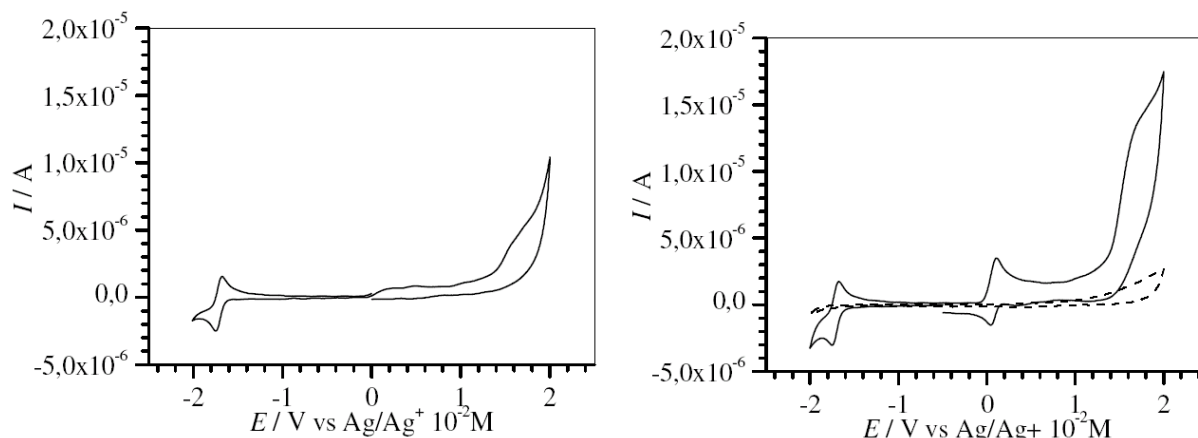


Figure 15 : Gauche : 1 mM complexe **5 ; droite : 1 mM complexe **5** (ligne pleine) + 1.06 mM FeCp_2 (ligne pointillée) dans CH_3CN + $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$; (ligne discontinue) électrolyte seul. Pt ($8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$) électrode de travail.**

Le voltamogramme présente la vague de réduction réversible à -1,67 V/ECS et -1,74 V/ECS est attribuée au ligand phénylbipyridine et la vague d'oxydation irréversible à +1,65 V/ECS est attribuée à l'oxydation du platine (II) en platine (III).⁵³

Nous avons réalisé la même expérience en ajoutant une quantité connue de sel de perchlorate de plomb (II) (Cf partie expérimentale). Nous observons des changements (Tableau 6) qui pourraient être dus à un effet des ions Pb^{2+} sur les vagues d'oxydation de platine (II) et de réduction du ligand phénylbipyridine. Toutefois, le plomb (II) est une espèce active en électrochimie et la réduction de ce dernier en plomb métallique provoque un dépôt sur l'électrode de platine. Par conséquent, quand le système de réduction du ligand est analysé en présence de plomb (II), on dispose d'une électrode de platine recouverte d'une couche de plomb métallique dont l'épaisseur augmente en fonction de la concentration. L'interprétation de l'expérience en est rendue délicate.

	$E_{pa}(\text{red})^a$	$E_{pc}(\text{red})^a$	$E_{pa}^{\text{irrev}}(\text{oxyd})^b$
1 mM complexe + 1.06 mM FeCp_2	-1,67	-1,74	1,65
+ 1 éq. Pb^{2+}	-1,67	-1,74	1,63
+ 2,5 éq. Pb^{2+}	-1,69	-1,73	1,61
+ 3,5 éq. Pb^{2+}	-1,70	-1,74	1,62
+ 4,5 éq. Pb^{2+}	-1,70	-1,74	1,61
+ 6,3 éq. Pb^{2+}	-1,70	-1,74	1,61

Tableau 6 : ^a Réduction réversible du ligand (V) ^b Oxydation irréversible (V) de Pt(II) en Pt(III).

6.4. Discussion.

La présence d'une bande d'absorption de basse énergie (450 – 550 nm) peut laisser supposer la formation d'interactions Pt--Pt qui se manifestent en l'apparition d'une bande d'absorption entre 400 nm et 700 nm.^{56,57} Dans ce cas, la complexation du plomb (II) ferait intervenir deux complexes **5**, induisant une interaction entre les deux centres métalliques (Schéma 24), ce qui correspondrait à une stœchiométrie récepteur (**5**) : substrat (Pb^{2+}) de 2 : 1. Or, lorsque nous avons déterminé ce paramètre à l'aide du logiciel Specfit[®], nous trouvons des résultats non cohérents avec l'expérience, telle que l'inadéquation du spectre d'absorption observé avec le spectre d'absorption prédictif du logiciel. De plus, aucune émission dans le proche infra rouge n'est observée lors de l'irradiation à 500 nm du mélange **5**+ Pb^{2+} . Or, une émission dans l'infra rouge est caractéristique de l'état excité MMLCT consécutif des interactions Pt--Pt. L'irradiation de la nouvelle bande d'absorption (500 nm) conduit à un état non émissif. Par conséquent, ces résultats nous permettent d'écarter l'hypothèse d'une interaction Pt--Pt induit par la coordination du plomb (II).

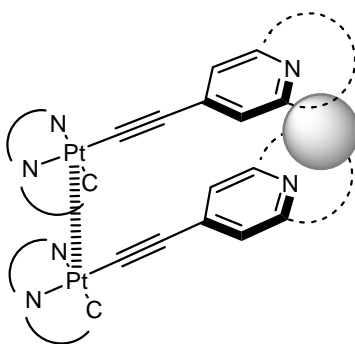


Schéma 24 : Interaction Pt--Pt induite par la coordination d'un cation.

La différence entre les constantes d'association K_s^{abs} et K_s^{em} (Figure 16) peut s'expliquer par le fait que l'état excité $^3\text{MLCT}$ (**5***) conduit à un appauvrissement électronique du ligand acétylénique, rendant l'atome d'azote de la pyridine moins disponible à la complexation de cations. En conséquence, l'équilibre à l'état excité, entre les formes **5*** et [**5***+Pb], est déplacé et il reste en solution une quantité importante d'espèce **5***, responsable de l'émission résiduelle observée. Ceci est illustré par les calculs obtenus au moyen du logiciel Specfit[®] qui montrent l'évolution des concentrations des différentes espèces en solution (Figure 17). A quantité égale de plomb (II) ajouté, nous remarquons qu'à l'état excité, le point équimolaire ($[\text{5}+\text{Pb}^{2+}] = [\text{5}]$) n'a pas été atteint avec 2,5 équivalents de plomb (II). Tandis qu'à l'état fondamental, le point équimolaire est atteint à 0,5 équivalents.

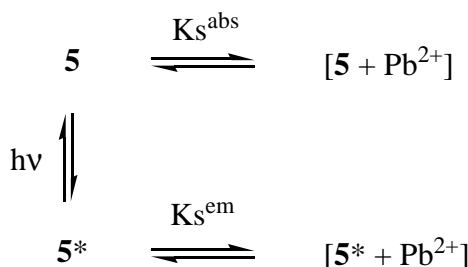


Figure 16 : Equilibres mises en jeux lors des dosages en absorption et en émission.

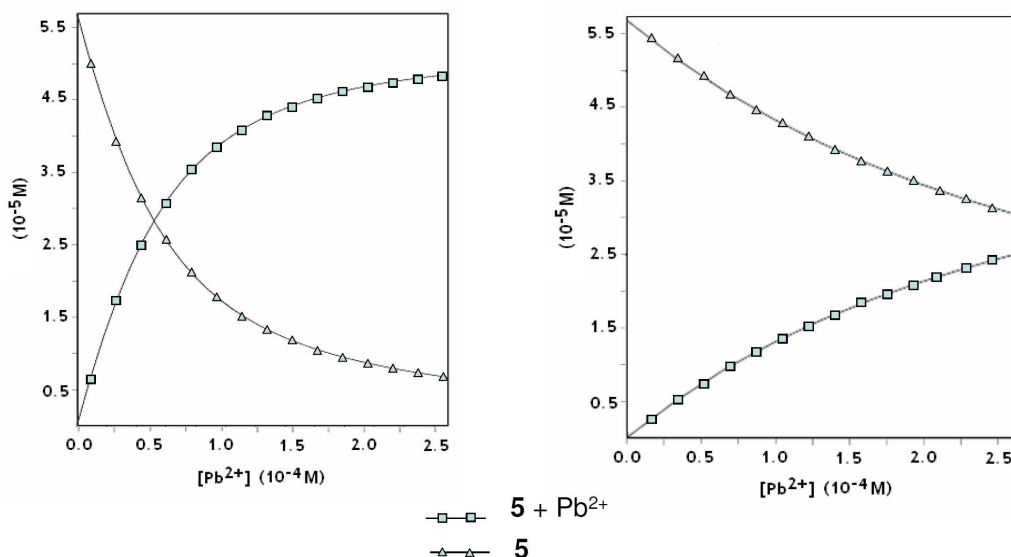


Figure 17 : Evolution des espèces **5** et **5 + Pb²⁺** lors de la titration du **Pb²⁺**. Gauche : en absorption. Droite : en émission.

Le plomb (II) est coordonné au sein du macrocycle en accord avec ce qui a été observé pour des composés organiques analogues, pour lesquels il a été montré par spectroscopie RMN ¹⁵N que l'azote de la pyridine participe à la complexation.^{24,37} La densité électronique du ligand **L'** diminue et deux conséquences sont possibles :

- La première serait que la LUMO ne serait plus centrée sur le ligand **L** mais sur **L'**. L'écart énergétique entre la HOMO et la LUMO serait alors plus petit et nous devrions alors observer un déplacement vers le rouge du spectre d'absorption et d'émission.
- La deuxième serait que la coordination du plomb (II) ait le même effet que la protonation du complexe **7** (cf. Etude de la protonation des complexes **5** et **7**). C'est-à-dire, d'augmenter l'énergie de l'état ³MLCT, rendant accessible les états excités d-d qui sont non radiatifs.

Nous observons seulement un déplacement vers le rouge du spectre d'absorption, ce qui est en faveur de la première hypothèse. La nouvelle transition en absorption pourrait être attribuée à un transfert de charge « inverse » du métal vers le ligand éthylénique (**ML'CT**, $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{C}\equiv\text{C-pymac}+\text{Pb}^{2+})$). Ce nouvel état excité est non émissif (Schéma 25).

Les expériences en électrochimie ne permettent pas d'affirmer ou d'infirmer la véracité de cette hypothèse, du fait de l'électro-activité du plomb (II). De plus, la sélectivité en le plomb (II) peut être rationalisée par le rayon ionique de ce cation (1,20 Å) par rapport aux autres cations testés.^{58,59} La différence de rayon ionique peut être aussi associée à la dureté des différents cations. Ceci expliquerait le fait que le cadmium (II) (0,95 Å) n'est pas complexé par le complexe **5** alors que le plomb (II), qui est moins dure, l'est.⁶⁰

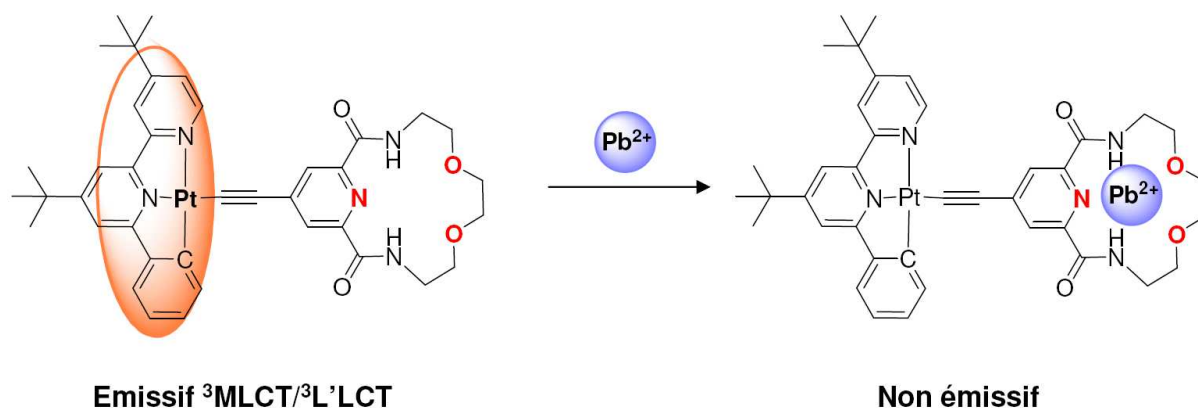


Schéma 25 : Proposition de la coordination du plomb (II) avec le complexe **5**.

7. Conclusion.

Nous avons synthétisé deux nouveaux complexes cyclométallés originaux phosphorescents de platine (II) à ligand éthynylpyridine et éthynylpyridine macrocyclique ayant des fonctions amides et éthers aptes à la coordination de cations. Les études en spectrométrie d'absorption et d'émission ont montrées l'influence d'un ligand électro-déficient sur les caractéristiques photophysiques. En effet, un déplacement vers le bleu des spectres d'absorption et d'émission est constaté avec l'électro-déficience croissante du ligand acétylénique.

L'originalité du complexe **5** repose sur la présence de l'atome d'azote des ligands éthynylpyridines apte à se coordonner à un cation et d'un macrocycle qui permet d'améliorer les propriétés de coordination des métaux de transition.

Le complexe **5**, en particulier, a montré une réponse spécifique en présence des ions plomb (II) à la fois en absorption (apparition d'une bande d'absorption de basse énergie centrée sur 500 nm) et en émission (extinction partielle de la luminescence). La stœchiométrie 1 : 1 (**5** : Pb^{2+}) nous a fait écarter l'hypothèse d'interactions Pt--Pt induites par la coordination des ions plomb (II). Les changements sur les propriétés photophysiques du complexe **5** pourraient être dus à un nouvel état excité attribué à un nouveau transfert de charge dû à la complexation du cation au niveau du macrocycle. La coordination du plomb (II) provoquerait le basculement d'un état excité MLCT vers un état excité ML'CT, L' étant le ligand éthylénique. Afin de confirmer cette hypothèse, il serait intéressant de réaliser des calculs théoriques dans le but de déterminer où sont localisés les orbitales HOMO et LUMO en absence et en présence de cation.

Ce système se distingue du complexe développé dans le chapitre précédent par la luminescence « on-off » en présence de cation et par sa sélectivité envers le plomb (II). Il faut rappeler que la détection de ce cation est un enjeu environnemental majeur à la vue de sa très haute toxicité.

Références bibliographiques:

- (1) Costa, J.; Delgado, R. *Inorg. Chem.* **2002**, *32*, 5257-5265.
- (2) Felix, V.; Costa, J.; Delgado, R.; Drew, M. G. B.; Duarte, M. T.; Resende, C. *Dalton Trans.* **2001**, 1462-1471.
- (3) Menif, R.; Martell, A. E.; Squattrito, P. J.; Clearfield, A. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4723-4729.
- (4) Moreau, J.; Pierrard, J.-C.; Rimbault, J.; Guillon, E.; Port, M.; Aplin-court, M. *Dalton Trans.* **2007**, 1611-1620.
- (5) Verdejo, B.; Ferrer, A.; Blasco, S.; Castillo, C. E.; Gonzalez, J.; Latorre, J.; Manéz, M. A.; Basallote, M. G.; Soriano, C.; Garcia-Espana, E. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5707-5719.
- (6) Abe, A. M. M.; Sauerland, S. J. K.; Koskinen, A. M. P. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5411-5413.
- (7) Dodda, R.; Zhao, C.-G. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4339-4342.
- (8) Kuoyan, M.; Jingsong, Y. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1863-1871.
- (9) Irving, H.; Williams, R. J. P. *J. Chem. Soc.* **1953**, 3192 - 3210.
- (10) Freiría, A.; Bastida, R.; Valencia, L.; Macías, A.; Lodeiro, C.; Adams, H. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2383-2394.
- (11) Takemura, H.; Nakamichi, H.; Nogita, R.; Iwanaga, T.; Yasutake, M.; Shinmyozu, T. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5087-5089.
- (12) Huszthy, P.; Oue, M.; Bradshaw, J. S.; Zhu, C. Y.; Wang, T.; Dalley, N. K.; Curtis, J. C.; Izatt, R. M. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5383-5394.
- (13) Arico, F.; Chang, T.; Cantrill, S. J.; Khan, S. I.; Stoddart, J. F. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4655-4666.
- (14) Storm, O.; Lüning, U. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3680-3685.
- (15) Storm, O.; Lüning, U. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 793-798.
- (16) Ulrich, L.; Sönke, P.; Wolfgang, S.; Wolfgang, H.; Torsten, M.; Kerstin, W.; Michael, B. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1998, 1077-1084.
- (17) Govender, T.; Hariprakash, H. K.; Kruger, H. G.; Marchand, A. P. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 1553-1557.
- (18) Chow, H.-F.; Wang, G.-X. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 7407-7418.
- (19) Guo, W.; He, J.; Li, Z.; Cheng, J.-P. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 5763-5766.
- (20) Gao, M. Z.; Gao, J.; Xu, Z. L.; Zingaro, R. A. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5001-5003.
- (21) Costero, A. M.; Bañuls, M. J.; Aurell, M. J.; Ochando, L. E.; Doménech, A. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10309-10320.
- (22) Costero, A. M.; José Bañuls, M.; José Aurell, M.; Ward, M. D.; Argent, S. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9471-9478.
- (23) Gryko, D. T.; Piatek, P.; Pecak, A.; Palys, M.; Jurczak, J. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 7505-7516.
- (24) Szumna, A.; Gryko, D. T.; Jurczak, J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 1553-1558.
- (25) Barefield, E. K. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2273-2274.
- (26) Black, D. S. C.; Rothnie, N. E. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 2835-2836.
- (27) Denat, F.; Deniaud, D.; Tripier, R. *l'actualité chimique* **2008**, *316*, 10-21.
- (28) Morfin, J.-F.; Tripier, R.; Baccon, M. L.; Handel, H. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1781-1786.
- (29) Ghachtouli, S. E.; Cadiou, C.; Déchamps-Olivier, I.; Chuburu, F.; Aplin-court, M.; Roisnel, T.; Turcry, V.; Patinec, V.; Baccon, M. L.; Handel, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 4735-4744.

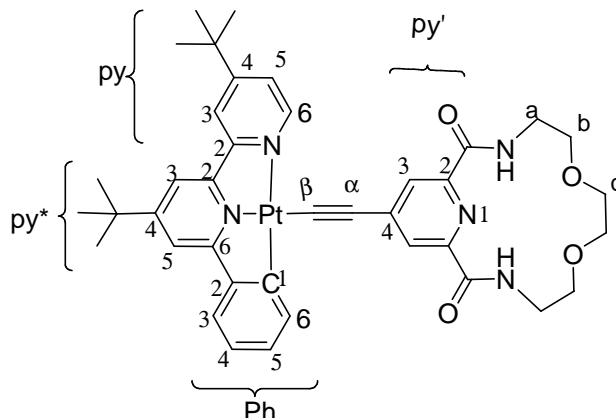
- (30) Nakatsuji, Y.; Bradshaw, J. S.; Tse, P.-K.; Arena, G.; Wilson, B. E.; Dalley, N. K.; Izatt, R. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 749-751.
- (31) Bradshaw, J. S.; Maas, G. E.; Lamb, J. D.; Izatt, R. M.; Christensen, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 467-474.
- (32) Schmidt, B.; Ehlert, D. K. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3999-4002.
- (33) Picot, A.; Feuvrie, C.; Barsu, C.; Malvolti, F.; Le Guennic, B.; Le Bozec, H.; Andraud, C.; Toupet, L.; Maury, O. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 399-411.
- (34) Chessa, G.; Canovese, L.; Visentin, F.; Santo, C.; Seraglia, R. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1755-1763.
- (35) Kato, Y.; Okada, S.; Tomimoto, K.; Mase, T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4849-4851.
- (36) Gryko, D.; Gryko, Daniel T.; Sierzputowska-Gracz, H.; Piatek, P.; Jurczak, J. *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 156-166.
- (37) Gryko, D. T.; Peogoncak, A.; Kozacuteminacuteski, W.; Piaogontek, P.; Jurczak, J. *Supramol. Chem.* **2000**, *12*, 229 - 235.
- (38) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.
- (39) Chinchilla, R.; Najera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874-922.
- (40) Janka, M.; Anderson, G. K.; Rath, N. P. *Organometallics* **2004**, *23*, 4382-4390.
- (41) Richardson, C.; Reed, C. A. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4750-4755.
- (42) Ziesse, R.; Suffert, J.; Youinou, M.-T. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6535-6546.
- (43) Hagihara, N.; Sonogashira, K.; Yatake, T.; Tohda, Y.; Takahashi, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 291 - 292.
- (44) James, S. L.; Younus, M.; Raithby, P. R.; Lewis, J. *Organomet. Chem.* **1997**, *543*, 233-235.
- (45) Lu, W.; Mi, B. X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C. M.; Zhu, N.; Lee, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958-4971.
- (46) Sonogashira, K.; Takahashi, S.; Hagihara, N. *Macromolecules* **1977**, *10*, 879-880.
- (47) Che, C. M.; Lu, W.; Mi, B. X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Zhu, N.; Lee, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958-4971.
- (48) Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Zhu, N.; Lee, S.-T.; Che, C.-M. *Chem. Comm.* **2002**, 206-207.
- (49) Liu, X.-J.; Feng, J.-K.; Meng, J.; Pan, Q.-J.; Ren, A.-M.; Zhou, X.; Zhang, H.-X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 1856-1866.
- (50) Zhou, X.; Zhang, H.-X.; Pan, Q.-J.; Xia, B.-H.; Tang, A.-C. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8809-8818.
- (51) Didier, P.; Ortman, I.; Kirsch-De Mesmaeker, A.; Watts, R. J. *Inorg. Chem.* **2002**, *32*, 5239-5245.
- (52) Plummer, E. A.; Hofstraat, J. W.; Cola, L. D. *Dalton Trans.* **2003**, 2080-2084.
- (53) Clark, M. L.; Diring, S.; Retailleau, P.; McMillin, David R.; Ziesse, R. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7168-7179.
- (54) Ward, M. D.; Lazarides, T.; Adams, H.; Pope, S. J. A.; Sykes, D.; Faulkner, S.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B.; Clegg, W.; Harrington, R. W.; Ronson, T. K. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9299-9313.
- (55) Cummings, S. D.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1949-1960.
- (56) Yam, V. W.-W.; Chan, K. H.-Y.; Wong, K. M.-C.; Chu, B. W.-K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6169-6173.
- (57) Camerel, F.; Ziesse, R.; Donnio, B.; Bourgogne, C.; Guillon, D.; Schmutz, M.; Iacovita, C.; Bucher, J.-P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2659-2662.
- (58) Romanovskiy, V. N.; Babain, V. A.; Alyapyshev, M. Y.; Smirnov, V.; Herbst, R. S.; Law, J. D.; Todd, T. A. *Sep. Sci. Technol.* **2006**, *41*, 2111.

- (59) Arena, G.; Contino, A.; Longo, E.; Sciotto, D.; Spoto, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 2287-2289.
- (60) Ronson, T. K.; Lazarides, T.; Adams, H.; Pope, S. J. A.; Sykes, S.; Faulkner, D.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B.; Clegg, W.; Harrington, R. W.; Ward, M. D. *Chem. Eur. J.*, **2006**, 9299-9305.

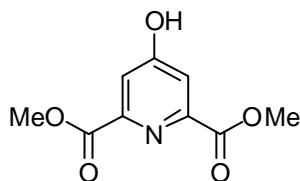
PARTIE EXPERIMENTALE

Nomenclature :

Les attributions en RMN sont basées sur cette numérotation sauf mention contraire.



Diméthyl 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylate (1)

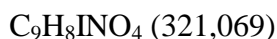
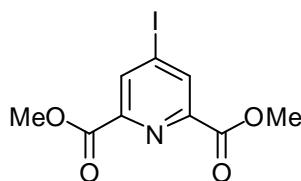


$C_9H_9NO_5$ (211,171)

De l'acide sulfurique concentré (1,2 ml) est ajouté au goutte-à-goutte à une solution à 0°C de l'acide chélidamique (2 g, 10,9 mmol, 1 éq.) dans le méthanol (40 mL). La réaction est mise à reflux durant 20h. La réaction est refroidie à 0°C puis le milieu est amené à pH 6-7 avec une solution aqueuse de K_2CO_3 (sat.). Une première extraction à l'éther diéthylique à pH 6-7 permet d'enlever des impuretés. La phase aqueuse est amenée à pH 5 avec de l'acide chlorhydrique et est extraite à l'éther diéthylique. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ et filtrée avant que le solvant soit évaporé sous pression réduite. Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche (1,36 g, 59%).

RMN 1H (200 MHz ; $(CD_3)_2CO$) : 4,05 (s, 6H, CH_3) ; 7,75 (s, 2H, H_{ar})

Diméthyl 4-iodopyridine-2,6-dicarboxylate (2)

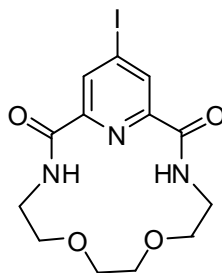


Dans un ballon sous atmosphère inerte, de l'iodure de tétrabutylamonium (10,5 g, 28,41 mmol, 6 équ.) est ajouté à une solution de pentaoxyde de phosphore (5,4 g ; 37,88 mmol, 8 équ.) dans du toluène distillé (70 mL). Le mélange est chauffé 1h à 80°C, puis le diester de l'acide chélidamique (1 g, 4,74 mmol, 1 équ.), en solution dans 60 mL de toluène distillé, est transféré par canule. Après 5h au reflux, la solution est refroidie jusqu'à température ambiante, sans agitation (mélange biphasique). Le surnageant est récupéré et mis à agiter avec de l'eau (30 mL) durant 1/2h. Du toluène (45 mL) est ajouté au résidu marron contenu dans le 1^{er} ballon et est mis à agiter 1h à reflux, le surnageant est ensuite récupéré pour subir le même traitement que le premier. Les phases sont séparées puis la phase aqueuse est extraite trois fois avec du dichlorométhane. Avant réunion des phases organiques, le toluène est évaporé partiellement et le résidu est repris avec un minimum de dichlorométhane. Les phases organiques réunies sont alors séchées sur sulfate de magnésium et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le produit désiré est obtenu sous la forme d'un solide blanchâtre (1,375 g, 90%).

RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 8,67 (s, 2H, $H^{3py'}$) ; 4,03 (s, 6H, OMe).

RMN ^{13}C [1H] (75 MHz ; $CDCl_3$) : 174,32 (C=O) ; 148,69 ($C^{2py'}$) ; 137,61 ($C^{3py'}$) ; 107,61 ($C^{4py'}$) ; 53,94 (OMe).

4-iodo-bis(amido)-pyridine (3)



$C_{13}H_{16}IN_3O_4$ (405,188)

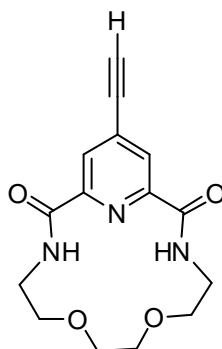
Sous atmosphère inerte, la 2,2'-(éthylènedioxy)-diéthylamine (222 mg, 1,5 mmol, 1éq.) est ajoutée à une solution du diester **2** (482 mg, 1,5 mmol, 1éq.) dans 15 mL de méthanol distillé. La solution est laissée 7 jours sous agitation et sous atmosphère inerte. Le solvant est évaporé sous pression réduite puis le résidu est chromatographié sur gel de silice (chloroforme/méthanol/toluène, de 99/0,5/~0,5 à 97,5/2/0,5). Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche (412 mg, 70%).

Spectrométrie de masse haute résolution $[M+H]^+$ pour $C_{13}H_{16}IN_3O_4$: m/z calculé 406,0263, mesuré 406,0244.

Analyse élémentaire pour $C_{13}H_{16}IN_3O_4$: calculée C, 38,54% ; H, 3,98% ; N, 10,37% ; trouvée C, 38,34% ; H, 3,97% ; N, 10,36%.

RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 8,78 (2H, s, NH) ; 8,64 (2H, s, $H^{3py'}$) ; 3,77 (4H, s-large, CH_2 , H^c) ; 3,71 (4H, m, CH_2 , H^b), 3,67 (4H, m, CH_2 , H^a).

RMN ^{13}C [1H] (75 MHz ; $CDCl_3$) : 116,17 (C=O) ; 148,73 ($C^{2py'}$) ; 133,40 ($C^{3py'}$) ; 109,09 ($C^{4py'}$) ; 71,11 (C^c) ; 68,79 (C^b) ; 39,26 (C^a).

4-éthylnyl-2,6-bis(amido)-pyridine (4)

Sous atmosphère inerte, du triméthylsilylacétylène (60 mg, 0,61 mmol, 1,2 éq.) est ajouté à une solution dégazée du bisamide **3** (200 mg, 0,51 mmol, 1 éq.), de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (18 mg, 0,03 mmol, 0,05 éq.) et de l'iodure de cuivre (10 mg, 0,05 mmol, 1 éq.) dans 5 mL d'un mélange tétrahydrofurane/triéthylamine (4/1). Après une nuit et conversion complète (CCM, SiO_2 , dichlorométhane/méthanol/toluène, 98,2/1/~0,8), la solution est filtrée sur gel de silice puis les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le résidu est repris avec du dichlorométhane et lavé avec de la saumure. Le solide noir est repris avec 5 mL de dichlorométhane puis mis en solution dans 5 mL d'un mélange méthanol/eau (95 : 5), et 2 mL d'une solution saturée de carbonate de potassium sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité jusqu'à conversion complète (CCM, SiO_2 : dichlorométhane/méthanol/toluène (94/5/~1)). De la saumure est ajoutée et la phase aqueuse est extraite trois fois avec du dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Une chromatographie sur gel de silice (dichlorométhane/méthanol/toluène (94,2/5/~0,8) permet d'obtenir le produit désiré sous forme d'une poudre blanche (112 mg, 80%).

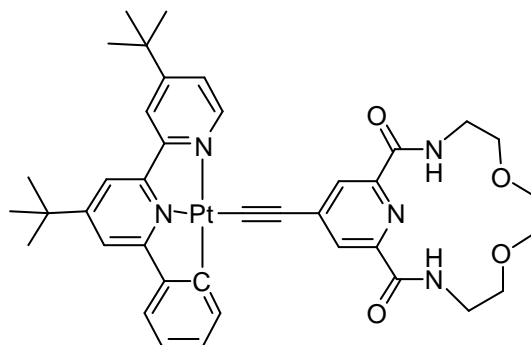
Spectrométrie de masse haute résolution $[\text{M}+\text{Na}]^+$ pour $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$: m/z calculé 326,1116, mesuré 326,1116.

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$: calculée C, 59,40%, H, 5,65%, N, 13,85%, trouvée C, 59,08%, H, 5,72%, N, 13,65%.

RMN ^1H (500 MHz ; CDCl_3) : 8,82 (s, 2H, NH) ; 8,31 (s, 2H, $\text{H}^{3\text{py'}}$) ; 3,77 (s, 4H, CH_2^c) ; 3,75 (m, 4H, CH_2^b) ; 3,68 (m, 4H, CH_2^a) ; 3,47 (s, 1H, H^b).

RMN ^{13}C [^1H] (125 MHz ; CDCl_3) : 162,07 (C=O) ; 148,54 ($\text{C}^{2\text{py'}}$) ; 134,16 ($\text{C}^{4\text{py'}}$) ; 126,07 ($\text{C}^{3\text{py'}}$) ; 84,11 (C^b) ; 80,20 (C^a) ; 70,75 (C^c) ; 68,50 (C^b) ; 38,85 (C^a).

[N[^]N[^]C]Pt-C≡C-[2,6-bis(amido)-pyridine] (5)



$C_{39}H_{43}N_5O_4Pt$ (840,868)

Dans un tube de Schlenk $[C^N^N]PtCl$ (144 mg, 0,25 mmol) et la 4-éthynyl-2,5-bis(amide)-pyridine (154 mg, 0,53 mmol, 2,1 éq.) sont mis en solution dans 10 mL de diisopropylamine distillée et 10 mL de dichlorométhane distillé. Le mélange est dégazé plusieurs fois à basse température. De l'iodure de cuivre (I) (5 mg, $25 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0,1 éq.) est ajouté puis le mélange est agité à 40°C jusqu'à conversion complète (CCM SiO_2 : $CH_2Cl_2/CH_3OH/C_6H_5CH_3$ (91/8/1)). Les solvants sont évaporés puis le brut est repris avec du dichlorométhane. La phase organique est lavée avec de la saumure, séchée sur sulfate de magnésium et évaporée sous pression réduite. Une chromatographie sur gel de silice (dichlorométhane/méthanol/toluène (94/5/~1)) permet d'obtenir le produit désiré sous forme d'un solide marron d'aspect huileux (154 mg, 73%).

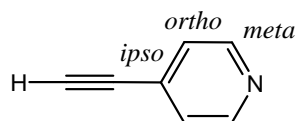
Spectrométrie de masse haute résolution $[M+H]^+$ pour $C_{39}H_{43}N_5O_4Pt$: m/z calculé 839,2941, mesuré, 839,2925.

Analyse élémentaire pour $C_{39}H_{43}N_5O_4Pt$, H_2O : calculée C, 54,54%, H, 5,28%, N, 8,15% ; trouvée, C, 54,32%, H, 5,04%, N, 7,89%.

RMN 1H (300 MHz ; $CDCl_3$) : 8,97 (d, 1H, $^3J = 5,7$ Hz, H^{6py}) ; 8,92 (dd, 2H, $^3J = 4,4$ Hz, N-H) ; 8,28 (s, 2H, H^{ortho}) ; 7,85 (m, 2H, H^{3py} et H^{phe6}) ; 7,56 (m, 3H, H^{5py} , H^{3py*} et H^{5py*}) ; 7,37 (dd, 1H, $^3J = 7,7$ Hz, $^4J = 1,2$ Hz, H^{phe3}) ; 7,18 (ddd, 1H, $^3J = 7,4$ Hz, $^4J = 1,2$ Hz, H^{phe4}) ; 7,07 (ddd, 1H, $^3J = 7,5$ Hz, $^4J = 1,2$ Hz, H^{phe5}) ; 3,78 (s, 4H, H^c) ; 3,76 (m, 4H, H^b) ; 3,68 (m, 4H, H^a) ; 1,47 (s, 9H, $t-Bu^*$) ; 1,46 (s, 9H, $t-Bu$).

RMN ^{13}C [^1H] (75 MHz ; CDCl_3) : 165,03 (C^{6py^*}) ; 163,92 (C^{4py^*}) ; 163,64 ($\text{C}^{4\text{py}}$) ; 163,45 ($\text{C}=\text{O}$) ; 158,09 ($\text{C}^{2\text{py}}$) ; 154,43 (C^{2py^*}) ; 151,24 ($\text{C}^{\text{py}6}$) ; 147,75 (C^{meta}) ; 147,15 ($\text{C}^{2\text{phe}}$) ; 141,79 ($\text{C}^{1\text{phe}}$) ; 140,70 (C^{ipso}) ; 138,44 ($\text{C}^{6\text{phe}}$) ; 131,34 ($\text{C}^{4\text{phe}}$) ; 126,25 (C^{ortho}) ; 124,71 ($\text{C}^{5\text{py}}$) ; 124,18 ($\text{C}^{3\text{phe}}$) ; 123,72 ($\text{C}^{5\text{phe}}$) ; 120,31 (C^β) ; 119,28 ($\text{C}^{3\text{py}}$) ; 115,60 (C^{5py^*}) ; 114,73 (C^{3py^*}) ; 103,84 (C^α) ; 70,78 (CH_2^c) ; 68,73 (CH_2^b) ; 38,84 (CH_2^a) ; 35,98 ($\text{C}_{\text{IV}}^{\text{py}^*}$) ; 35,74 ($\text{C}_{\text{IV}}^{\text{py}}$) ; 30,55 ($\text{C}^{t\text{-Bu}^*}$) ; 30,37 ($\text{C}^{t\text{-Bu}}$).

4-éthylnylpyridine (6)



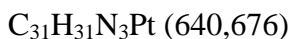
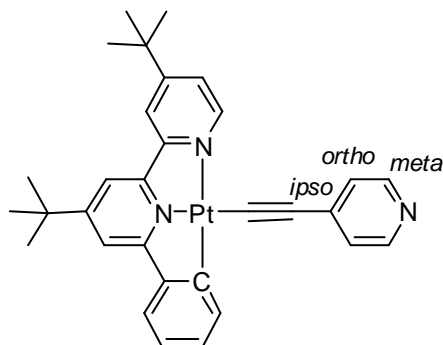
$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$ (103,121)

L'hydrochlorure de la 4-bromopyridine (1g, 5,14 mmol, 1 éq.) est agité une nuit dans 30 mL d'un mélange THF/ $i\text{-Pr}_2\text{NH}$ (1 : 1) pendant une nuit. A cette solution, sont ajoutés $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (36 mg, 0,05, mmol, 0,01 éq.), CuI (10 mg, 0,05 mmol, 0,01 éq.) puis TMSA (61 mg, 6,2 mmol, 1,2 éq.) et le mélange est agité 20 h à T.A.. Le solvant est alors évaporé sous pression réduite et le résidu noir est repris avec de l'éther diéthylique et filtré sur alumine. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le brut est directement engagé dans 30 mL de méthanol et 3 mL de soude (2 M) sont ajoutés. Après 2 h, la solution est concentrée sous pression réduite et repris avec un mélange eau/dichlorométhane. La phase aqueuse est extraite au dichlorométhane. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu est chromatographié sur gel de silice (Pentane/éther diéthylique, 7/3) et le produit est obtenu sous forme d'une poudre jaune (201 mg, 38%).

RMN ^1H (300 MHz ; CDCl_3) : 8,51 (d, 2H, H_{ar} , $^3J = 6$ Hz) ; 7,37 (s, 2H, H_{ar} , $^3J = 6$ Hz) ; 3,31 (s, 1H, $H\text{-C}\equiv$).

RMN [^1H] ^{13}C (75 MHz ; CDCl_3) : 150,2 (CH) ; 130,7 (C_{ipso}) ; 126,5 (CH) ; 81,3 ($\text{H-C}\equiv$) ; 82,3 ($\text{-C}\equiv\text{CH}$).

[N[^]N[^]C]Pt-C≡C-pyridine (7)



Dans un tube de Schlenk, de l'hydruide de sodium (100 mg, 2,71 mmol, 12 éq.) est ajouté dans 20 mL de méthanol anhydre à 0°C, alors la 4-éthynyl-pyridine (200 mg, 0,23 mmol, 1,8 éq.) est ajoutée. La solution est soigneusement dégazée avant d'être agitée à température ambiante pendant 30 min sous atmosphère inerte. (N[^]N[^]C-^tBu-pbpy)PtCl (200 mg, 0,35 mmol, 1 éq.) est ajouté et la solution est agitée une nuit à 40°C. De la saumure est ajoutée et la phase aqueuse est extraite avec du dichlorométhane. La phase organique est séchée sur MgSO₄ avant d'être concentrée sous pression réduite. Le produit est repris dans le dichlorométhane et filtré sur alumine. Après évaporation du solvant sous pression réduite, une chromatographie sur alumine (dichlorométhane, dichlorométhane/acétate d'éthyle 7/3) permet d'obtenir le produit désiré sous la forme d'une poudre jaune (108 mg, 53%).

Analyse élémentaire pour $C_{31}H_{31}N_3Pt$: calculée, C, 58,12% ; H, 4,88% ; N, 6,56% ; mesuré, C, 58,18% ; H, 5,01% ; N, 6,43%.

RMN ¹H (300 MHz ; CDCl₃): 9,02 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 5,71 Hz, ³J_{Pt-H} = 18 Hz, H^{6py}) ; 8,46 (d, 2H, ³J = 6,07 Hz, H^{meta}) ; 7,86 (ddd, 1H, ³J_{H-H} = 7,42 Hz, ³J_{Pt-H} = 64 Hz, ⁴J_{H-H} = 1,1 Hz, H^{6phe}) ; 7,84 (d, 1H, ⁴J_{H-H} = 1,04 Hz, H^{3py}) ; 7,57 (s, 1H, H^{5py*}) ; 7,56 (s, 1H, H^{3py*}) ; 7,52 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 5,74 Hz, ⁴J_{H-H} = 1,84 Hz, H^{5py}) ; 7,38 (m, 3H, H^{ortho}, H^{3phe}) ; 7,16 (ddd, 1H, ³J_{H-H} = 7,34 Hz, ³J_{H-H} = 6 Hz, ⁴J_{H-H} = 1,36 Hz, H^{5phe}) ; 7,06 (ddd, 1H, ³J_{H-H} = 7,50 Hz, ³J_{H-H} = 6,2 Hz, ⁴J_{H-H} = 1,36 Hz, H^{4phe}) ; 1,46 (s, 9H, *t*-Bupy*) ; 1,43 (s, 9H, *t*-Bupy).

RMN ¹³C [¹H] (75 MHz ; CDCl₃): 165,12 (C^{6py*}) ; 163,83 (C^{4py*}) ; 163,67 (C^{4py}) ; 158,08 (C^{2py}) ; 154,40 (C^{2py*}) ; 151,52 (C^{6py}) ; 149,19 (C^{meta}) ; 147,09 (C^{2phe}) ; 141,89 (C^{1phe}) ; 138,41 (C^{6phe}) ; 136,94 (C^{ipso}) ; 131,34 (C^{5phe}) ; 126,29 (C^{ortho}) ; 124,61 (C^{5py}) ; 124,22 (C^{3phe}) ; 123,72 (C^{4phe}) ; 119,22 (C^{3py}) ; 115,58 (C^{5py*}) ; 114,81 (Xβ) ; 114,55 (C^{3py*}) ; 104,09 (C^α) ; 36,01 (C^{IVpy*}) ; 35,74 (C^{IVpy}) ; 30,57 (C^{t-Bupy*}) ; 30,35 (C^{t-Bupy}).

Voltampérométrie cyclique

Les potentiels d'oxydation-réduction du complexe **5** (en absence et en présence de plomb (II)) ont été mesurés par voltampérométrie cyclique dans l'acétonitrile (concentration proche de 10^{-3} M) à une vitesse de balayage de 200 mV.s^{-1} . Bu_4NClO_4 a été utilisé comme électrolyte support (concentration voisine de 0,1 M), une Electrode au Calomel Saturé a servi de référence (ECS, EECS/ENH = 246 mV, ENH : Electrode Normale à Hydrogène). L'électrode de travail et la contre électrode étaient respectivement une électrode de platine et un fil de platine. La fenêtre de balayage choisie, de -2 V à 2 V.

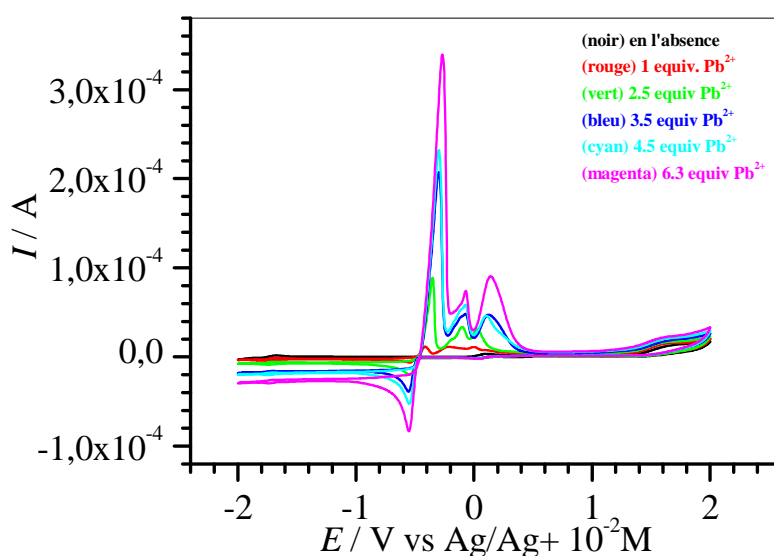


Figure 1 : 1 mM complexe Pt(II) + 1.06 mM FeCp₂ dans CH₃CN + 0.1 M Bu₄NClO₄ en l'absence et présence de PbClO₄, x H₂O. Pt ($8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$) electrode de travail.

Vague d'oxydation du platine (II) en platine (III) :

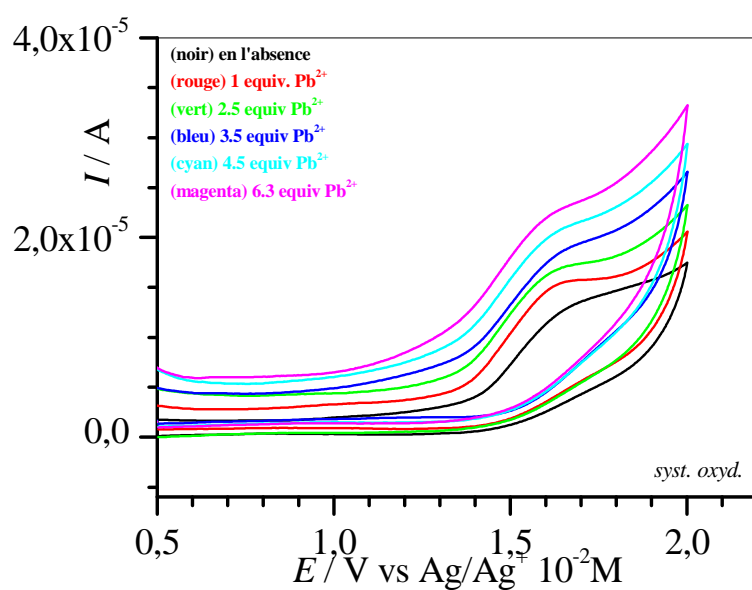


Figure 2 : 1 mM complexe Pt(II) + 1.06 mM FeCp2 dans CH_3CN + 0.1 M Bu_4NClO_4 en l'absence et présence de $\text{PbClO}_4, x \text{H}_2\text{O}$. Pt ($8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$) électrode de travail.

Vague de réduction du ligand phénylbipyridine :

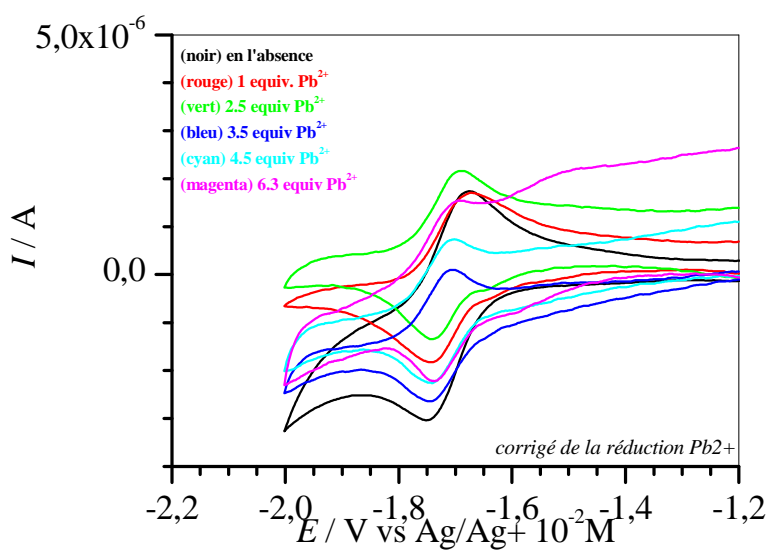


Figure 3 : 1 mM complexe Pt(II) + 1.06 mM FeCp2 dans CH_3CN + 0.1 M Bu_4NClO_4 en l'absence et présence de $\text{PbClO}_4, x \text{H}_2\text{O}$. Pt ($8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$) électrode de travail.

CHAPITRE IV :

Synthèse et propriétés photophysiques de complexes de platine (II) cyclométallés à ligand éthynylflavonol.

Application à la détection de sels de métaux de transition et alcalino-terreux.

1. Introduction.

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'association de dérivés des flavonoïdes, comme récepteurs de cations métalliques, au système $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]Pt$, au travers d'un pont conjugué de type acétylure (Schéma 1). Il était attendu que, l'oxygène du carbonyle intervenant dans la complexation des cations par les flavonoïdes, de fortes perturbations électroniques, au niveau de ce récepteur, pourraient être transmises au centre métallique via le pont π -conjugué (Schéma 1). Par conséquent, ces perturbations pourraient être mises en évidence par spectrométrie d'absorption et d'émission.

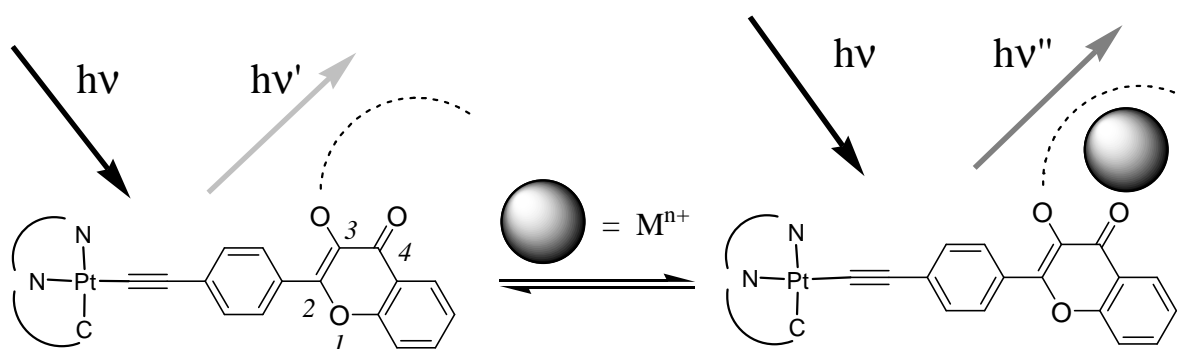


Schéma 1 : Principe de la reconnaissance d'un cation avec un récepteur de type flavonoïde.

Afin d'induire plus de sélectivité au sein du récepteur (Schéma 2), nous avons choisi d'alkyler l'oxygène O^3 par un bras polyéther de longueur variable. De plus, les flavonoïdes étant des composés organiques fluorescents, il nous a semblé intéressant d'étudier comment ils participent aux propriétés photophysiques des complexes de platine (II), au sein du modèle choisi.

Je présenterai dans un premier temps la famille des flavonoïdes ainsi que les travaux précédemment réalisés sur leurs propriétés de complexation au travers d'une introduction bibliographique. Je développerai ensuite la synthèse des complexes $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]-Pt-C\equiv C-FVL-OR$ **7a-d** (Schéma 2) que nous avons réalisé, puis leur caractérisation par spectroscopie RMN 1H et structures obtenues par diffraction des rayons X. Enfin, je décrirai les résultats obtenus concernant leurs propriétés de complexation vis-à-vis de cations de métaux de transition et de cations alcalino-terreux par spectrométrie UV-visible et d'émission.

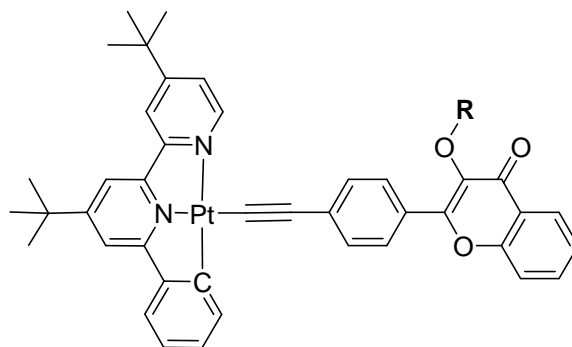


Schéma 2 : Complexes étudiés, 7a, R = -Me ; 7b, R = -CH₂CH₂OMe ; 7c, R = -(CH₂CH₂O)₂Me ; 7d, R = -(CH₂CH₂O)₃Me.

2. Présentation des flavonols.

Les flavonoïdes sont des composés phénoliques largement représentés dans la nature avec plus de 4000 composés identifiés. Cette famille est subdivisée en sept classes (Schéma 3).

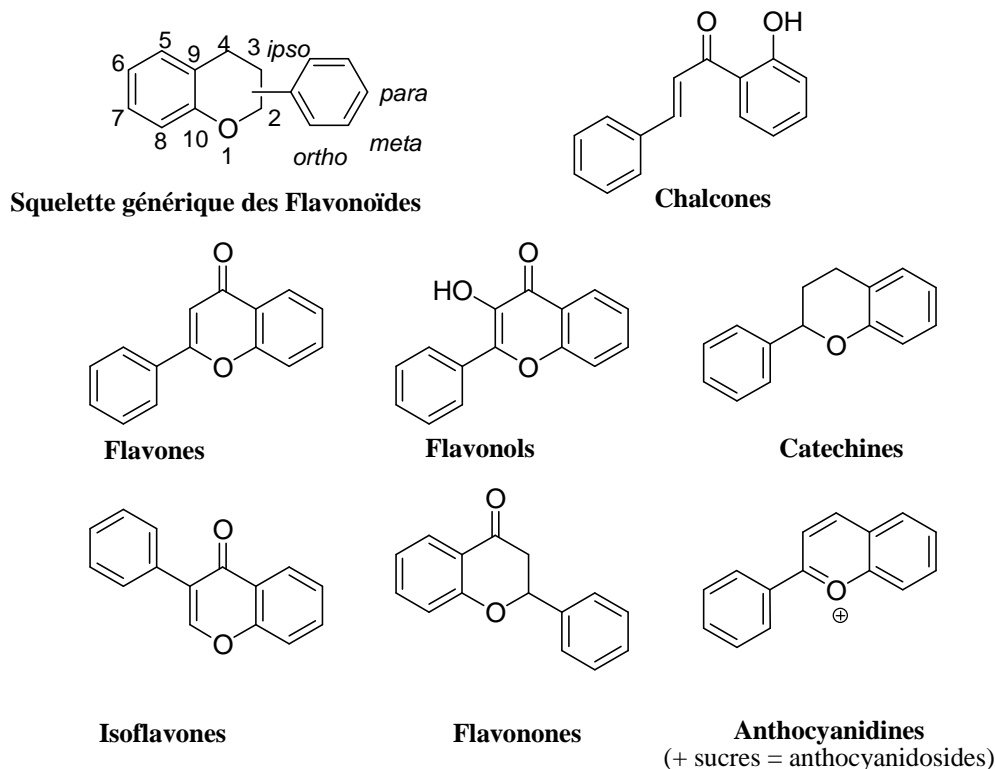


Schéma 3 : Les différentes classes des flavonoïdes.

Ces métabolites secondaires des plantes, responsables de la couleur jaune des fruits, des fleurs et de l'amertume de certains fruits, entrent dans notre alimentation (oignons, pommes, thé...). On peut ainsi citer la α -L-rhamnose-1,2- β -D-Glucose-naringine du pamplemousse. Ils sont étudiés par les scientifiques, du chimiste au biologiste, pour les propriétés antioxydantes des polyphénols en général.¹ Il a été montré que les flavones et les flavonols (ou hydroxyflavones) jouent un rôle positif vis-à-vis des maladies coronariennes.^{2,3}

De nombreuses études portent actuellement sur ces composés organiques du fait de leur omniprésence dans la nature, de leur diversité et de leurs fonctions aisément modifiables (hydroxyles, acides carboxyliques...). En effet, ils jouent un rôle important en biochimie des sols et des eaux, ainsi qu'en chimie des polluants. Les flavonoïdes sont notamment connus pour leurs propriétés chélatantes envers les métaux grâce à leur structure comprenant un grand nombre de sites complexants : acides carboxyliques, phénols et carbonyles. De plus, certains de ces composés peuvent être synthétisés et modifiés. Ces aspects ont particulièrement retenu notre attention au même titre que leurs propriétés optiques.

Les spectres d'absorption des flavonols présentent deux bandes principales, la première entre 320 et 380 nm et la seconde entre 240 et 270 nm.⁴ Ces composés présentent un intérêt particulier par leurs propriétés de luminescence. En effet, leur émission est située entre 480 et 580 nm, et présente une sensibilité à la nature du solvant et à l'environnement chimique. De plus, leur émission peut être perturbée par un transfert intramoléculaire de proton à l'état excité (ESIPT : Excited State Intramolecular Proton Transfert).⁴⁻⁶ (Schéma 4)

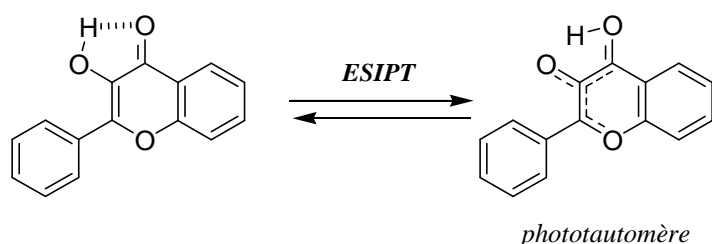


Schéma 4 : Transfert de Proton à l'état excité.

Roshal *et al.* ont montré que l'ESIPT est fortement perturbé par la nature du solvant. Dans l'acétonitrile, la présence de liaisons hydrogène entre le proton de l'hydroxyle et le solvant diminue le transfert du proton.^{7,8} La présence de groupes donneurs en *para* du phényle diminue l'acidité du proton, en augmentant la charge électronique sur l'oxygène de l'hydroxyle, et l'ESIPT s'en trouve alors diminué.

Les dérivés des flavonols sont utilisés en chimie analytique pour la détermination de la concentration de certains cations tels que le gallium (III), thorium (III) et le scandium (III).⁹ Ces considérations nous permettent d'introduire une propriété essentielle des flavonoïdes : la complexation des cations métalliques. Des études, remontant à une dizaine d'années, ont été menées sur la complexation des cations métalliques des groupes 1 (Li^+ et Na^+) et 2 (Mg^{2+} , Ba^{2+} et Ca^{2+}) par des flavonols. Roshal *et al.* ont montré que les flavonols forment deux types de complexation (Schéma 5) avec, dans les deux cas, un rapport sonde : substrat de 1 : 1. Dans le cas du magnésium (II), les auteurs ont montré qu'il y a formation d'un chélate entre le carbonyle et l'hydroxylate alors que, pour le baryum (II), la complexation n'entraîne pas la déprotonation de l'hydroxyle.¹⁰

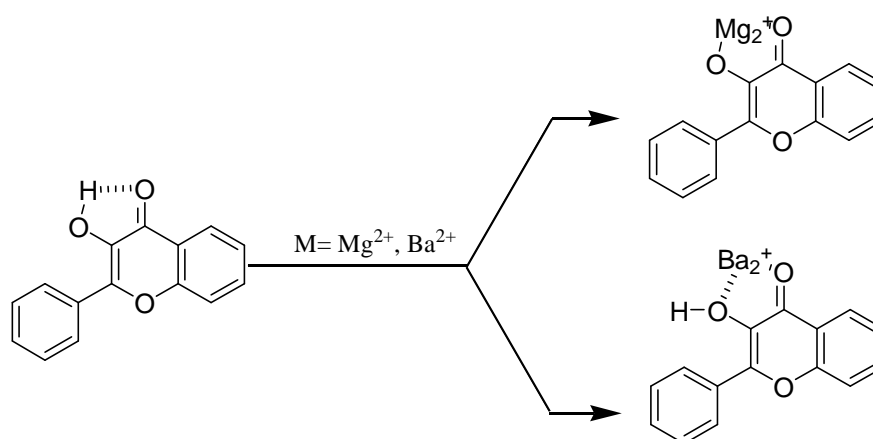


Schéma 5 : Différents modes de complexation des cations par le flavonol.

Roshal *et al* ont également étudié le comportement des dérivés des flavonoïdes substitués en *para*, soit par une couronne monoaza-éther, soit par un groupement diméthylamino (Schéma 6) en présence de perchlorate de magnésium (II) et de perchlorate de baryum (II). Le groupement diméthylamino n'a pas de propriété complexante des cations métalliques mais, du fait de ses propriétés électroniques de donneur d'électron, il permet d'accroître le pouvoir complexant du carbonyle par une modification de charge (système donneur-accepteur, Schéma 7).

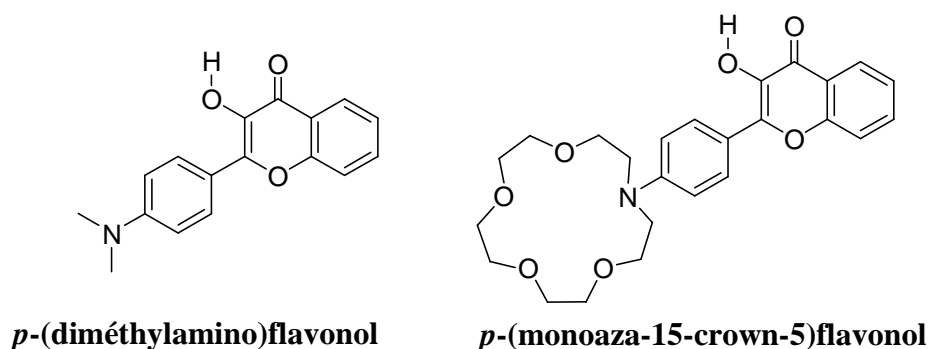


Schéma 6 : Composés étudiés par Roshal *et al.*

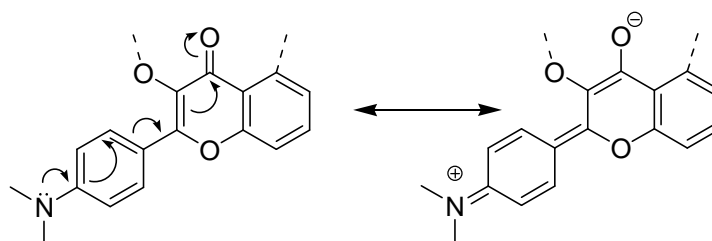


Schéma 7 : Système donneur-accepteur.

La présence du groupement monoaza-éther couronne, apte à complexer le magnésium (II) et le baryum (II), permet de comparer la sélectivité de ce site complexant par rapport à la pince formée par le carbonyle et l'hydroxyle de la flavone. Les auteurs montrent que le premier équivalent de magnésium (II) se complexe préférentiellement au niveau de la pince, puis au niveau de la monoaza-éther couronne. Dans le cas du baryum (II), la complexation se fait dans le sens inverse, c'est-à-dire préférentiellement au niveau de la couronne monoaza-éther, puis dans la pince. Ces informations peuvent être corrélées aux modes de complexation / chélation de la pince, différents pour ces deux cations.¹⁰ De plus, les études en émission indiquent, dans le cas d'un équivalent de baryum (II), que ce dernier est éjecté de la couronne lors de l'irradiation de la molécule et que le cation se complexe alors préférentiellement, à l'état excité, au niveau de la « pince ».¹¹ Il s'agit donc d'un exemple assez rare de système complexant où il est possible de déplacer l'équilibre de complexation du métal par voie photochimique.

Les constantes de stabilité des complexes 1 : 1 ont été déterminées par étude des spectres d'absorption (Tableau 1).

	Mg²⁺	Ba²⁺
<i>p</i>-(monoaza-crown-15)flavonol	2,25 ± 0,07	2,40 ± 0,02
<i>p</i>-(diméthylamine)flavonol	1,71 ± 0,02	0,7 ± 0,1

Tableau 1 : log(Ks), C_{récepteur} = 10⁻⁵ M, ajout de sel de perchlorate C_{cation} = 2 M dans l'acétonitrile.

L'étude de la 3-méthoxyflavone avec ces deux cations (Mg²⁺ et Ba²⁺) montre que l'alkylation de l'hydroxyle empêche la participation de l'oxygène O³ à la complexation. Il en résulte un nouveau mode de complexation où seul le carbonyle participe à la coordination du cation métallique (Schéma 8), ce qui montre son rôle prépondérant lors de la complexation de cation.

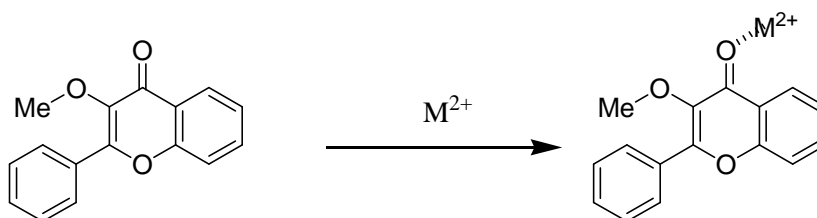


Schéma 8 : Complexation lors de l'alkylation de l'oxygène O³.

D'autres dérivés des flavonoïdes ont été étudiés par Wu *et al.* en présence de cations alcalino-terreux (Mg^{2+} et Ca^{2+}) et alcalins (Li^+ et Na^+).¹² L'alkylation de l'hydroxyle par une chaîne polyéthylène glycol cyclique permet de faire varier la sélectivité. La substitution du phényle en *para* par un groupement électrodonneur diméthylamino (D : donneur) permet d'augmenter la densité électronique du carbonyle (A : accepteur) et il y a donc mise en place d'un système *push-pull* qui permet d'améliorer les propriétés de complexation et la luminescence (Schéma 9).

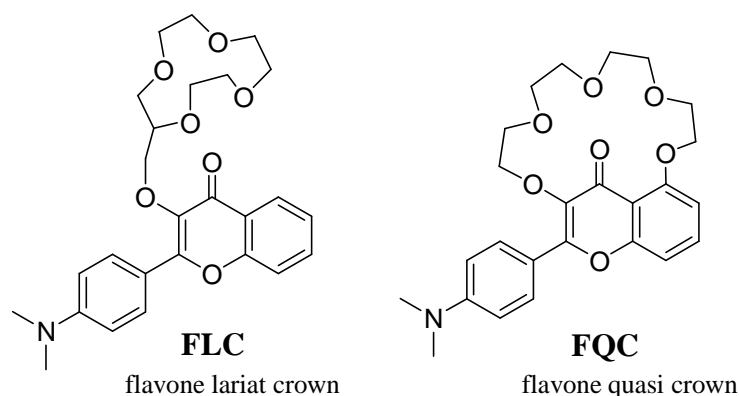


Schéma 9 : Composés étudiés par Wu *et al.*

L'addition des cations métalliques induit un déplacement bathochrome de la bande d'absorption de plus basse énergie, correspondant au transfert de charge D(amino)→A(C=O), ainsi que le montre le travail du groupe de Wu.¹² Ces derniers ont également étudié l'évolution de la fréquence de vibration de la liaison C=O et en présence de sels (LiClO_4 , $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ et $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) par spectroscopie Infra-Rouge. Ainsi, ils montrent que la fréquence de vibration diminue lors de la complexation et de façon proportionnelle au rayon ionique du cation (de 1634 cm^{-1} pour FLC seul à 1625 cm^{-1} en présence de Mg^{2+}), en accord avec une diminution de la densité électronique. Le groupement carbonyle participe donc à la complexation (Schéma 10), ce qui est en accord avec le déplacement bathochrome observé sur le spectre d'absorption (augmentation du caractère accepteur du carbonyle).

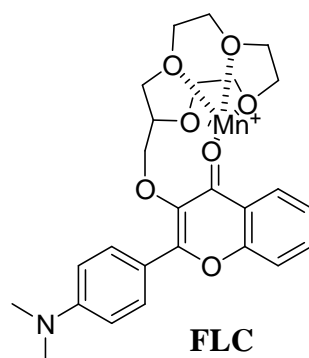


Schéma 10 : Complexation d'un cation par FLC.

Les constantes de stabilité (Ks) ont été déterminées par spectrométrie d'absorption et d'émission par Wu *et al* (Tableau 2).¹² Aucun de ces deux composés n'a d'affinité pour le sodium (I) mais on peut remarquer, dans le cas du magnésium (II), que la valeur du Ks est meilleure que celle publiée par Roshal *et al* ($\log K_{s_{\text{diméthylamino}}} = 1,71$ et $\log K_{s_{\text{monoaza}}} = 2,40$).¹¹ Ceci s'explique, tout d'abord, par la préférence du magnésium (II) à se complexer au niveau du carbonyle, dont la densité électronique est augmentée de fait de la présence du groupement amino, et surtout par la présence des oxygènes des éthers qui stabilisent le complexe.

	Li ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
FQC (abs.)	1,51 ± 0,01	2,98 ± 0,02	3,19 ± 0,01
FQC (em.)	1,68 ± 0,02	3,19 ± 0,02	3,34 ± 0,01
FLC (abs.)	-	3,38 ± 0,02	5,52 ± 0,03
FLC (em.)	-	3,27 ± 0,04	5,48 ± 0,02

Tableau 2 : $\log (K_s)$, $C_{\text{ligand}} = 10^{-2} \text{ M}$, ajout de sel de perchlorates
 $C_{\text{cation}} = 2 \text{ M}$ dans l'acétonitrile.

Pour chacun des cations, le rapport récepteur : substrat déterminé est de 1 : 1 et l'ajout de cations provoque une extinction partielle de la fluorescence.

L'étude des propriétés de complexation des dérivés flavonoïdes a été étendue à de nouvelles classes de cations métalliques (Pb²⁺, Al²⁺,...). Ainsi Cornard *et al.* ont mis en évidence les propriétés de complexation de la 3-hydroxyflavone [3HF], 5-hydroxyflavone [5HF] et 3',4'-dihydroxyflavone (*para*, *meta*-dihydroxyflavone) [3',4'-diHF] (Schéma 11) vis-à-vis des cations de métaux de transition (Al³⁺, Pb²⁺) par spectrométrie UV-visible dans le méthanol. Les changements obtenus sur les spectres d'absorption sont impressionnants (Figure 1) et les auteurs ont pu calculer les constantes de stabilité (Tableau 3).¹³

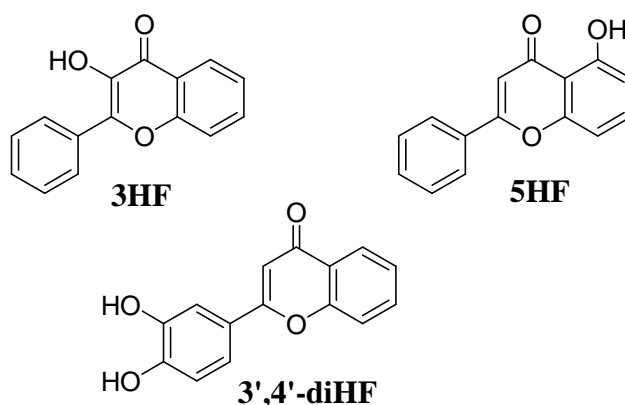


Schéma 11 : Composés étudiés par Cornard *et al.*

	ratio (R : S)	log [Ks(Pb ²⁺)]	ratio (R : S)	log [Ks(Al ³⁺)]
3HF	1 : 1	4,97	2 : 1	12,3
5HF	1 : 1	4,51	1 : 1	6,5
3',4'-diHF	2 : 1	8,82	1 : 1	6,7
	1 : 1	5,09		

Tableau 3 : R = récepteur, S = substrat, C (HF) = 4.10^{-5} M, C (M) de 4.10^{-7} M à 4.10^{-2} M, dans le méthanol.

Les différentes hydroxyflavones ont un rapport récepteur : substrat de 1 : 1, à l'exception de la 3HF avec l'aluminium (III) et 3'4' diHF qui présente un premier équilibre avec un rapport 2 : 1.

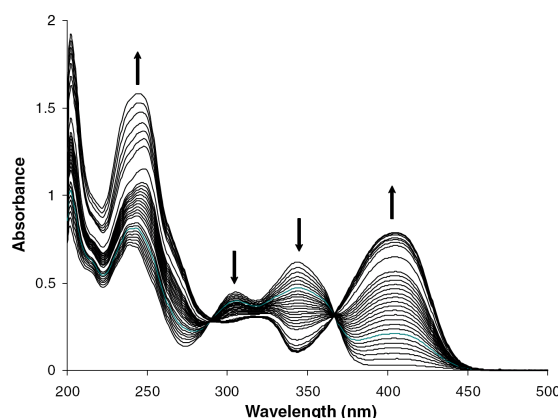


Figure 1 : Spectre UV-visible, de 3HF dans le méthanol avec ajout progressif de PbCl₂, de 0 à 3 équivalents.

Ces différents résultats ont conduit Fillaut *et al* à développer des complexes de ruthénium possédant des dérivés de 3'-hydroxyflavone en tant que récepteurs potentiels de cations de métaux de transition.¹⁴ Il a été montré que le carbonyle participe à la complexation des cations, induisant des changements électroniques qui se répercutent sur l'ensemble du système π -conjugué. Ces changements pourront donc avoir une influence sur le centre métallique situé en *para* du phényléthynyle. Une première étude, réalisée au laboratoire, a consisté à étudier des acétylures de ruthénium incorporant un flavonoïde (*trans*-[MeCNRu(dppe)₂]PF₆) (Schéma 12).

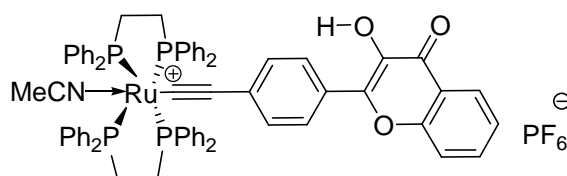


Schéma 12 : Composé [MeCNRu (dppe)₂{C≡C-FLVOH}]PF₆.

Le complexe *trans*-[MeCNRu(dppe)₂{C≡C-FLVOH}]PF₆ montre une sensibilité importante au plomb (II) en absorption, ce qui se traduit par l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption. Cependant, cette réponse n'est pas sélective. En effet, des modifications du spectre d'absorption sont notées pour le magnésium (II), le cadmium (II) et dans une moindre mesure pour le calcium (II), alors que les autres cations (Li⁺ et Ba²⁺) testés n'ont aucune incidence (Figure 2).

La réponse en fluorométrie est spécifique puisque seule l'addition de plomb (II) provoque une modification notable du spectre d'émission, sous la forme d'une extinction de luminescence (Figure 2).

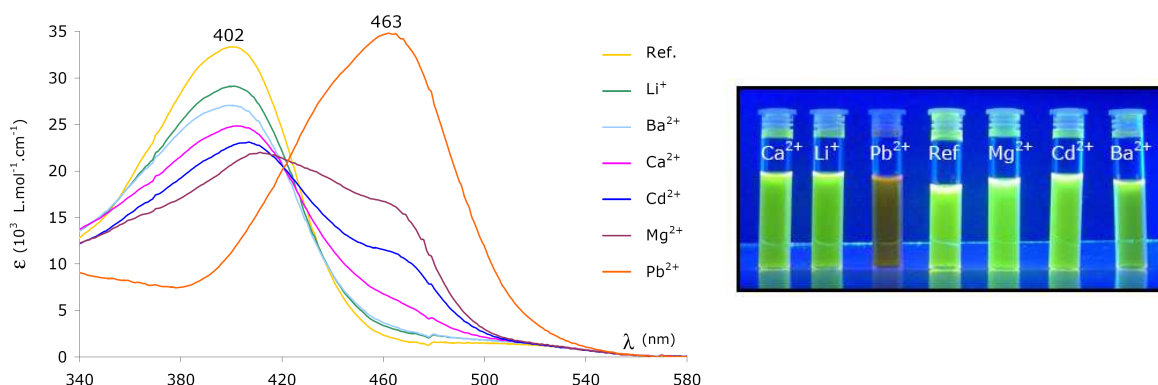


Figure 2 : Gauche : Spectres d'absorption UV-visible de *trans*-[MeCNRu(dppe)₂{C≡C-FLVOH}]PF₆ (298K, 2,1.10⁻⁴ M) en présence de différents cations. Droite : Solution du même composé en présence de cations exposées à une lumière UV de 365 nm.

L'alkylation de l'oxygène O³ permet à la fois de stabiliser l'hydroxyflavone, en empêchant l'ESIPT, et d'introduction de différentes chaînes poly-éthers afin de faire varier la sélectivité.¹⁵

3. Synthèse et caractérisation des complexes de platine à ligand éthynylflavonol.

3.1. Molécules cibles.

Sur la base de ces résultats, nous avons décidé de synthétiser les complexes de platine (II) **7a-d** (Schéma 13) afin d'étudier leurs propriétés de complexations vis-à-vis différents cations alcalino-terreux (Mg^{2+} , Ca^{2+} et Ba^{2+}) et cations de métaux de transition (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} et Cd^{2+}) par spectrométrie d'absorption et d'émission.

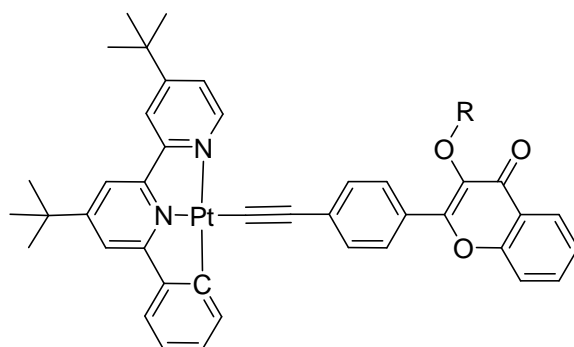


Schéma 13 : complexes étudiés, **7a**, $\text{R} = -\text{Me}$; **7b**, $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$; **7c**, $\text{R} = -(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Me}$; **7d**, $\text{R} = -(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Me}$.

L'étape clé de cette synthèse des complexes **7a-d** est le couplage entre le chlorure de (phényl-terbutylbipyridine)platine ($[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{PtCl}$) et le *p*-éthynylflavonoïde (Schéma 14).

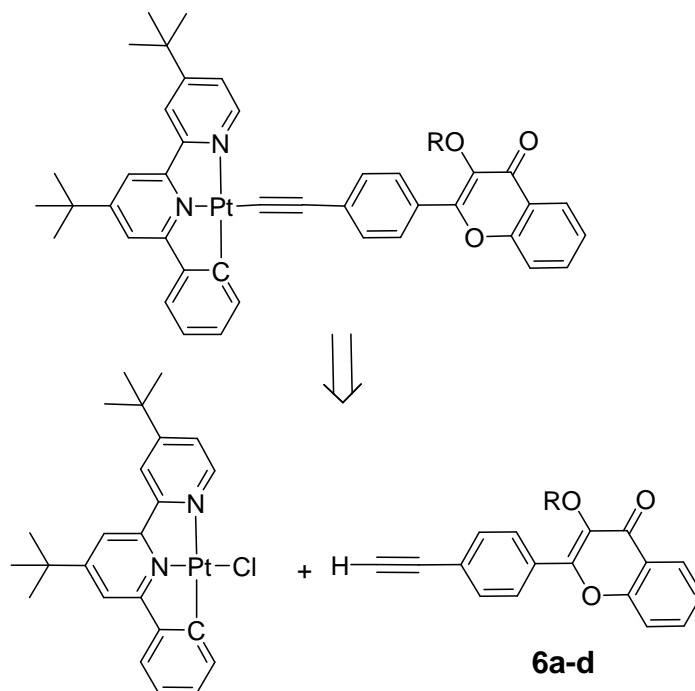


Schéma 14 : Couplage entre l'éthynylflavonoïde et le dérivé chloré cyclométallé de platine (II), **a**, $\text{R} = \text{Me}$; **b**, $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$; **c**, $\text{R} = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{OMe}$; **d**, $\text{R} = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{OMe}$.

3.2. Synthèse des composés *p*-éthynylflavonols 6a-d.

Les composés 4'-éthynylflavonoïdes **6a-d** (Schéma 16) sont issus d'une synthèse multi-étapes dont la rétrosynthèse met en évidence les différentes voies possibles (Schéma 15).

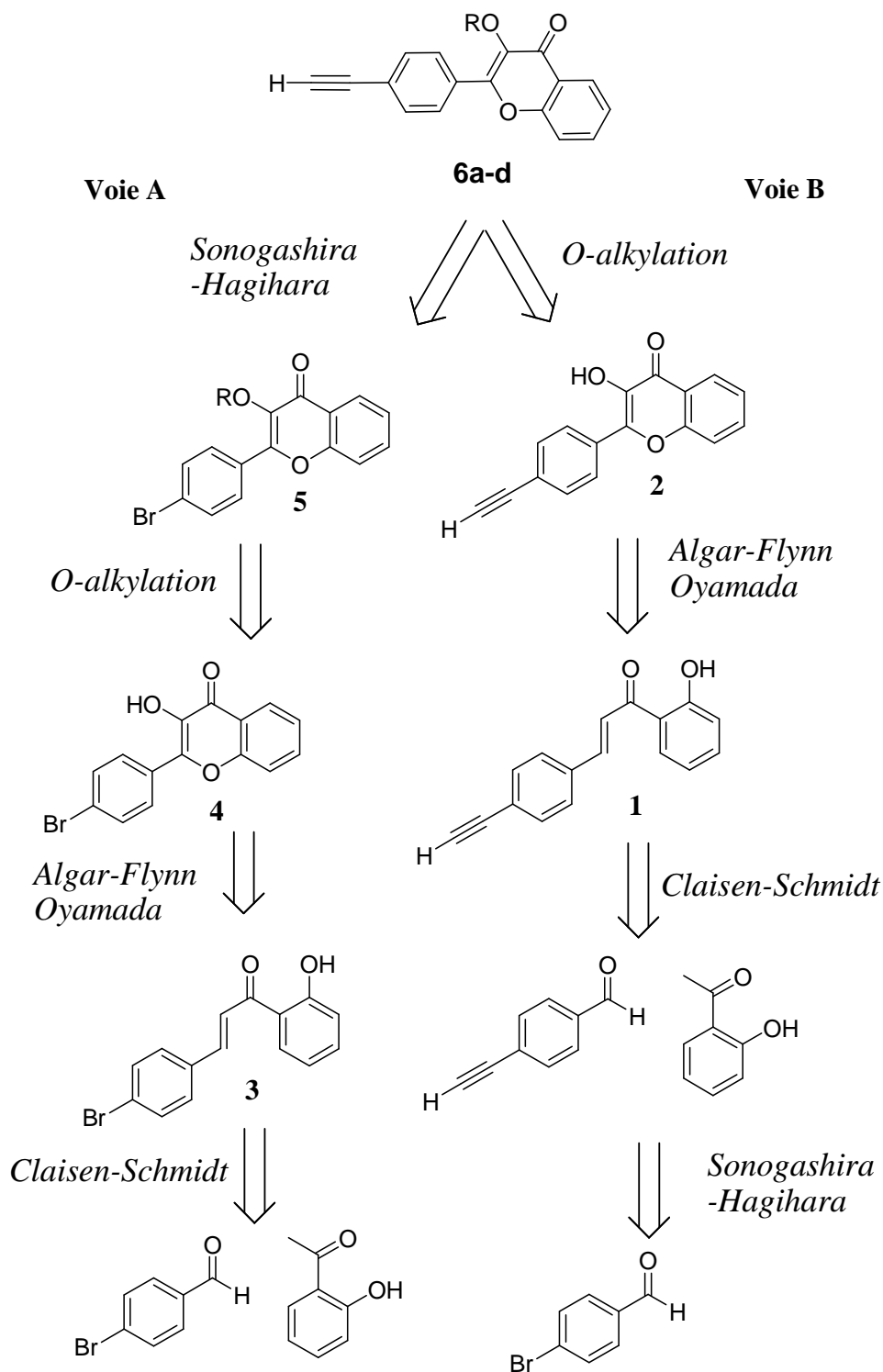


Schéma 15 : Deux rétrosynthèses présentant l'obtention des composés clés 6a-d.

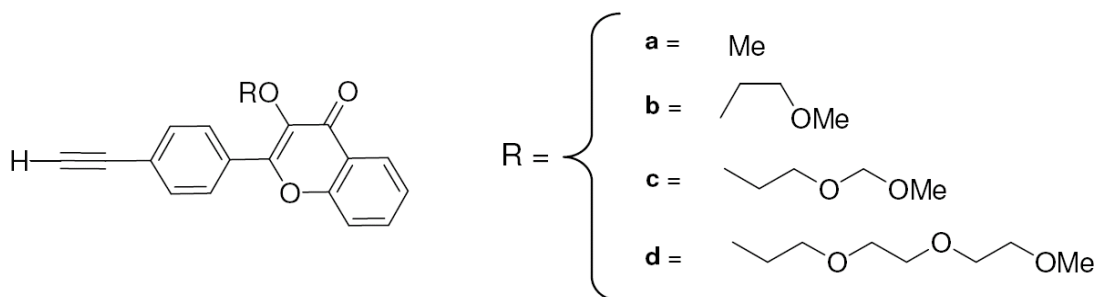


Schéma 16 : Composés 6a-d.

La synthèse par la voie B des composés **6a-d**, via le *p*-éthynyl-hydroxyflavone, a été mise au point au laboratoire.¹⁵ Cependant, cette voie ne permet pas d'obtenir le *p*-éthynyl-3-hydroxyflavone avec des rendements satisfaisants. Nous avons donc entrepris d'étudier la voie A, pour obtenir **6a-d** en réalisant le couplage au palladium après la O-alkylation.

La première étape passe par une réaction de Claisen-Schmidt entre le 4-bromobenzaldéhyde et la 2'-hydroxyacétophénone. Cette réaction, dont le mécanisme général est décrit ci-dessous, permet d'obtenir les chalcones **1** et **3** en faisant réagir, au reflux du méthanol, l'aldéhyde approprié, la 2'-hydroxyacétophénone et du dihydroxyde de baryum (II) durant une nuit. Après hydrolyse acide et purification, les chalcones sont obtenues avec des rendements de 75-85%.¹⁶

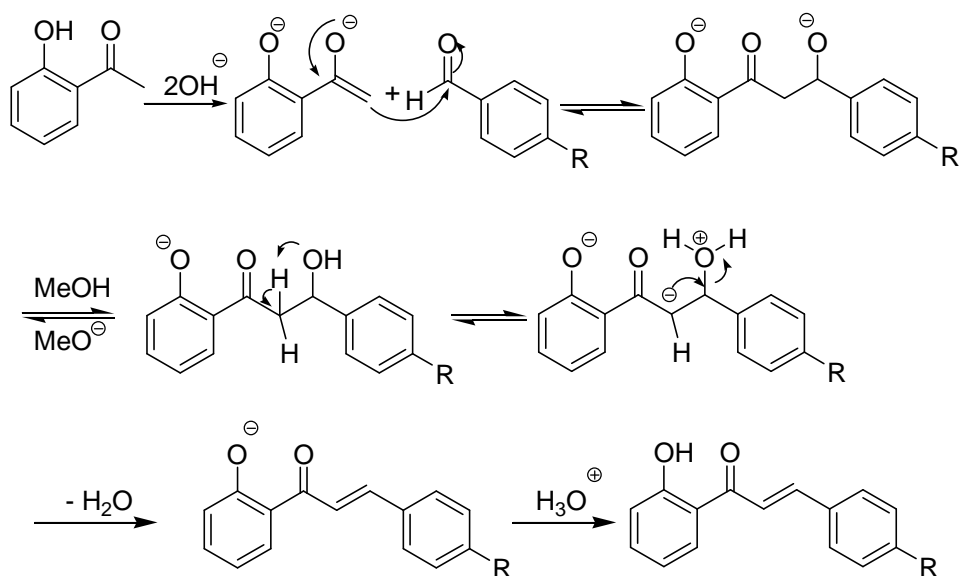


Schéma 17 : Mécanisme de condensation entre 2'-hydroxyacétophénone et le benzaldéhyde (R = -Br ou -C≡CH).

La cyclisation intramoléculaire oxydante, qui permet d'obtenir la flavone, est dite de Flynn-Oyamada (Schéma 18) et elle met en jeu de l'hydroxyde de soude et du peroxyde d'hydrogène dans un mélange diméthylsulfoxyde / eau maintenu à une température comprise entre 0°C et 10°C pendant l'addition.¹⁶⁻¹⁸ Après hydrolyse et purification par recristallisation la 4'-hydroxyflavone est obtenue sous forme d'une poudre jaune avec des rendements variant de 20% à 50%.

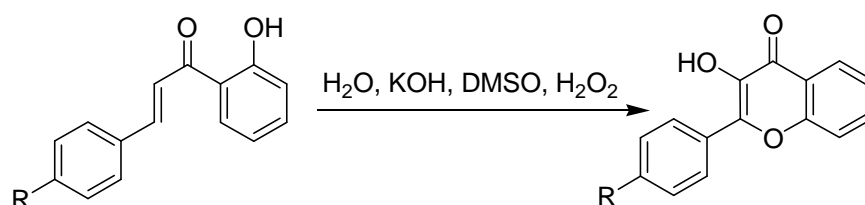


Schéma 18 : réaction de Flynn-Oyamada.

Le mécanisme de cette réaction est mal connu. Une première proposition a été faite en 1948 par Geissman et Fukushima, faisant intervenir une époxydation de l'oléfine en α,β de la cétone (Schéma 19).¹⁹ L'époxyde est ensuite ouvert par le phénolate, préférentiellement en β , ce qui conduit après oxydation à la flavone. L'attaque en α aboutit à l'aurone, composé majoritaire lorsqu'il ya un substituant électrodonneur en position 6.

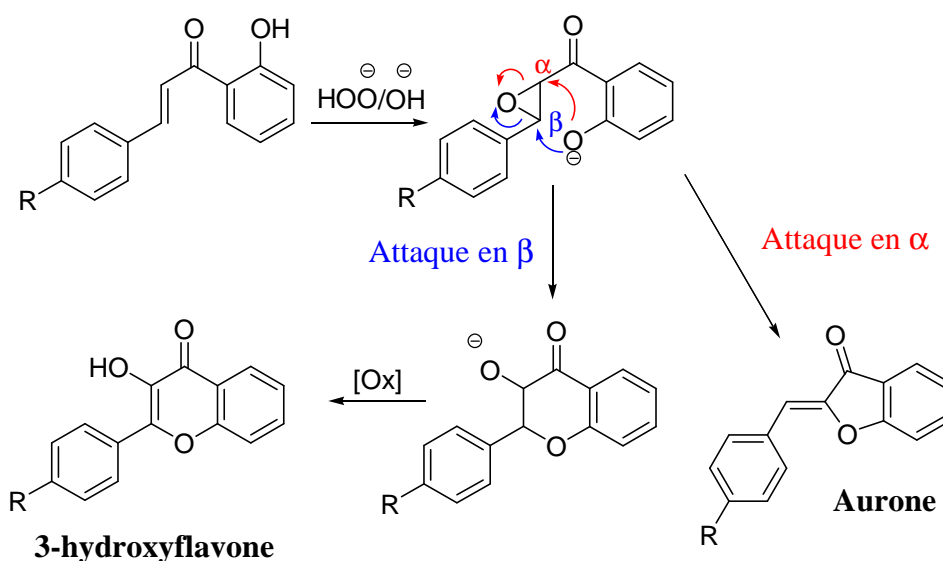


Schéma 19 : Mécanisme de Geissman et Fukushima.

Dean et Podimuang ont proposé, en 1965, un autre mécanisme ne faisant pas intervenir d'époxyde.²⁰ La cyclisation intramoléculaire se fait par une addition de Mikael sur la cétone α,β -insaturée et une attaque successive ou concomitante de l'énolate sur le peroxyde d'hydrogène.

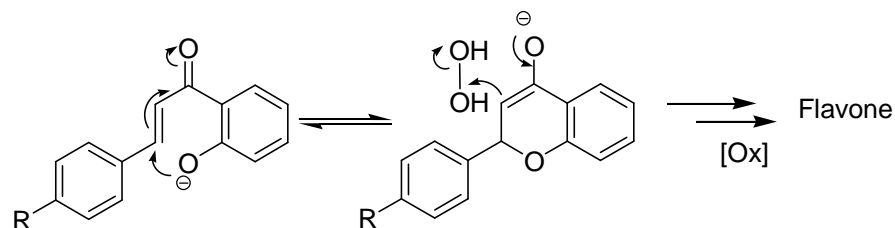


Schéma 20 : Mécanisme de Dean et Podimuang

L'étape suivante consiste en une réaction de Williamson, entre la flavone et un halogénure d'alkyle ($R = \text{Me}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OMe}$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_2\text{Me}$ et $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_3\text{Me}$). Elle ne nécessite pas de condition particulière et se fait sans difficultés au reflux de l'acétonitrile en présence d'un large excès de carbonate de potassium pulvérulent durant, une nuit (Schéma 21). Les produits résultants sont purifiés par chromatographie sur gel de silice (séparation de la flavone résiduelle) pour obtenir le produit désiré sous forme d'une poudre blanchâtre avec des rendements compris entre 80% et 92% (Tableau 4).

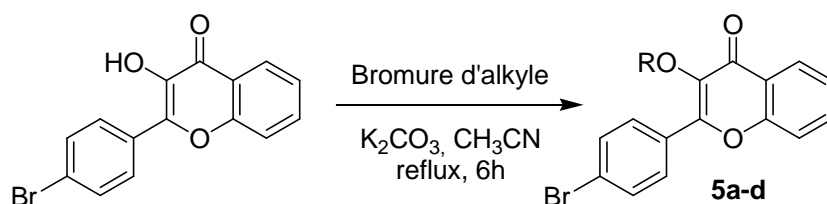


Schéma 21 : Réaction de Williamson, entre un bromure d'alkyle et la flavone.

halogénure d'alkyle	rendement
I-Me	90%
Br-CH ₂ CH ₂ -OMe	80%
Br-(CH ₂ CH ₂ -O) ₂ Me	81%
Br-(CH ₂ CH ₂ -O) ₃ Me	92%

Tableau 4 : Rendements de la réaction de Williamson avec les différents halogénures d'alkyles utilisés

Les produits **6a-d** sont facilement obtenus après déprotection des produits du couplage Sonogashira-Hagihara (Schéma 22) avec le TMSA.^{21,22} Le couplage se fait en présence d'iodure de cuivre, de $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ et de triméthylsilylacétylène dans un mélange tétrahydrofurane / triéthylamine à 60°C. Après purification par chromatographie sur gel de silice des intermédiaires silylés, la liaison Si-C \equiv est clivée par hydrolyse en présence de carbonate de potassium dans un mélange méthanol/eau/dichlorométhane. Les produits **6a-d** sont obtenus avec des rendements satisfaisants sur ces deux étapes, variant de 60% à 88% (voir Tableau 5).

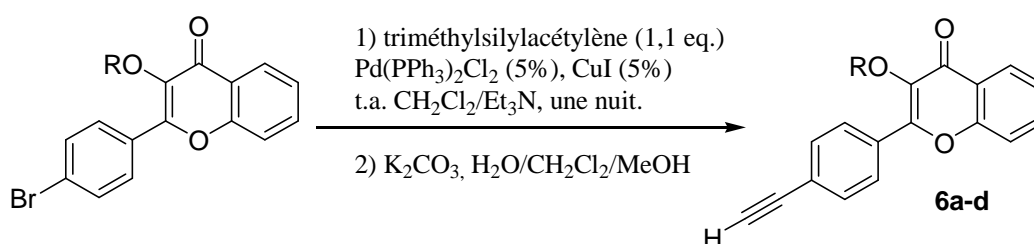


Schéma 22 : Réaction de Sonogashira-Hagihara.

R	rendement
~Me	63%
~CH ₂ CH ₂ -OMe	69%
~(CH ₂ CH ₂ -O) ₂ Me	60%
~(CH ₂ CH ₂ -O) ₃ Me	88%

Tableau 5 : Rendements de la réaction de Sonogashira-Hagihara pour les différents composés 6a-d.

3.3. Synthèse des complexes 7a-d.

3.3.1. Synthèse.

Parmi les nombreuses méthodes de synthèse des acétylures de platine, nous avons choisi d'utiliser deux protocoles. Le premier (A) est le couplage développé par Hagihara *et al* dans les années 1970, la réaction met en jeu une déhydrohalogénéation catalysée par le cuivre (I) en présence d'une amine et au reflux du solvant.²³⁻²⁶

Le complexe **9** et le dérivé *para*-éthynylflavonoïde (**6a-d**) sont mis en réaction en présence de iodure de cuivre dans un mélange soigneusement dégazé de diisopropylamine/dichlorométhane. Une chromatographie sur gel de silice suivie d'une recristallisation dans un mélange dichlorométhane / éther permet d'obtenir les complexes **7a-d**, sous forme d'une poudre orange, avec des rendements compris entre 60% et 66%. La recristallisation (dichlorométhane/éther diéthylique) est nécessaire afin de séparer l'alcyne du complexe parcequ'ils ont des R_f très proches.

La seconde méthode (B) met en jeu des conditions basiques avec la présence d'hydroxyde de soude dans du méthanol distillé.²⁷ L'alcyne est tout d'abord mis en solution dans la solution de soude méthanolique durant 30 min puis le complexe **9** est additionné et le milieu réactionnel est agité durant une nuit à 40°C. Ces dernières conditions sont plus avantageuses car elles ne requièrent ni d'effectuer le dégazage du milieu réactionnel, ni un reflux ; le choix de la méthode se fait selon la solubilité du substrat et sa stabilité en milieu basique.

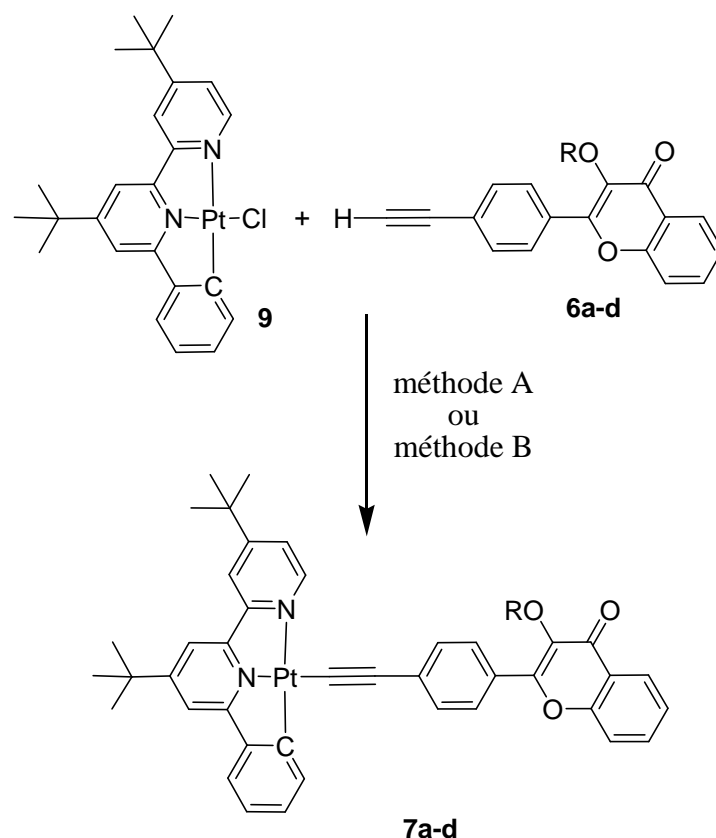


Schéma 23 : Méthode A : CuI, *i*-Pr₂NH/CH₂Cl₂, reflux, 48h ;
méthode B : NaOH, MeOH, 40°C, 1 nuit.

complexes	Méthode A	Méthode B
7a	60%	62%
7b	63%	60%
7c	66%	62%
7d	66%	-

Tableau 6 : Rendements des complexes 7a-d. Méthode
A : CuI *i*-Pr₂NH/CH₂Cl₂, 40°C ; Méthode B : NaOH,
MeOH 40°C.

Ces deux méthodes permettent d'obtenir les produits désirés **7a-d** sous la forme de poudre orange avec des rendements de 60-66% après une chromatographie sur gel de silice et une recristallisation (pentane/éther diéthylique).

3.3.2. Caractérisation des complexes 7a-d par spectroscopie RMN.

Ces complexes ont été caractérisés par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C , spectrométrie de masse haute résolution et analyse élémentaire.

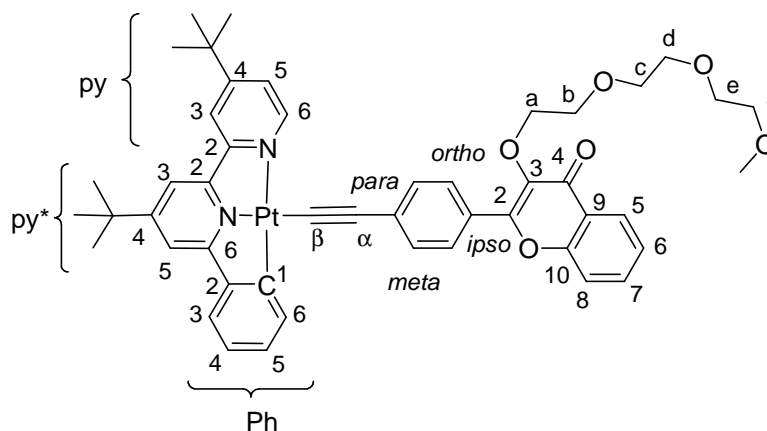


Figure 3 : Nomenclature utilisée pour les attributions en spectroscopie RMN.

En RMN ^1H , les signaux remarquables sont ceux qui couplent avec le platine (^{195}Pt), le proton $\text{H}^{6\text{py}}$ de la pyridine et le proton $\text{H}^{6\text{ph}}$ du phényle (Figure 4). Le proton de la pyridine subit un déblindage en passant de 9,03 ppm ($[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{PtCl}$) à, selon le complexe, 9,10-9,15 ppm. Le couplage avec le platine varie peu d'un composé à l'autre ($J_{\text{Pt-H}} = 12 \text{ Hz}$, complexe **7c**). Le proton $\text{H}^{6\text{ph}}$ du phényle montre un très fort couplage avec le platine ($J_{\text{Pt-H}} \approx 65 \text{ Hz}$).

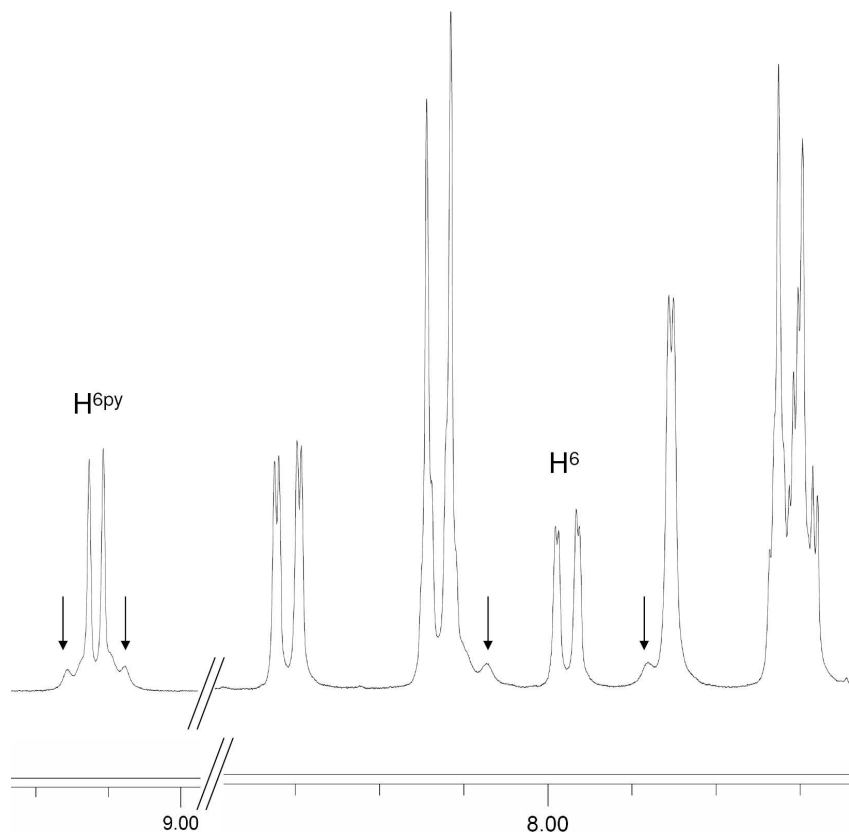


Figure 4 : Extraits du spectre RMN ^1H du produit **7a**, avec mise en évidence des couplages Pt-H.

3.3.3. Structures obtenues par diffraction des rayons X.

Nous avons obtenu des cristaux pour les composés **7b-d** par diffusion lente d'éther dans une solution de ces complexes dans le dichlorométhane. Leur structure a été résolue par diffraction des rayons X sur un diffractomètre Kappa CCD Nonius à l'Institut de Physique de Rennes (UMR 6251 CNRS) par le Dr Loïc Toupet. Les composés **7b-d** cristallisent dans un système cristallin triclinique : groupe d'espace P-1 (Figure 5). La géométrie autour du platine d⁸ est plan carré : elle est caractéristique des acétylures de platine à ligand cyclométallé.²⁸ Les structures se distinguent aussi par l'absence d'interactions Pt--Pt et π -- π , ce qui est attendu du fait la gêne stérique provoquée par les ter-butyles.

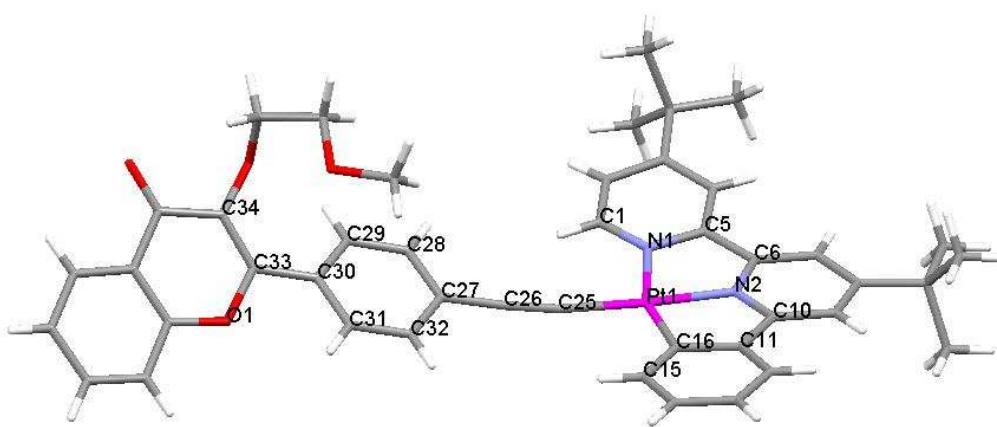


Figure 5 : Structure du composé **7b** obtenu par diffraction des rayons X.

On peut remarquer (Tableau 7) que l'accroissement de la chaîne polyéther n'a pas d'influence majeure sur les paramètres de maille qui sont équivalents d'un complexe à l'autre.

complexes	7b	7c	7d
formule brute	$C_{45}H_{44}N_2O_4PtCH_2Cl_2$	$C_{47}H_{48}N_2O_5PtCH_2Cl_2$	$C_{49}H_{48}N_2O_6PtCH_2Cl_2$
a (Å)	11,461(8)	11,3318(4)	11,3534(4)
b (Å)	13,090(9)	13,0629(6)	13,1431(4)
c (Å)	13,898(7)	16,0345(6)	14,3389(5)
α (°)	72,550(5)	109,655(7)	72,222(3)
β (°)	78,944(5)	100,999(8)	76,025(3)
γ (°)	81,270(6)	99,794(6)	82,550(3)
V (Å ³)	1942,5	2122,54	1973,53
Z	2	2	2

Tableau 7 : Principaux paramètres de maille obtenus par analyse cristallographique aux rayons X des complexes **7a-d**.

La structure présente une légère distorsion (Tableau 8a) entre le plan formé par le ligand phénylbipyridine autour du platine (II) (P1 : N1, N2, C16) et l'éthynylphényle (P2 : C27, C28, C32). Cette distorsion est commune aux différents complexes et présente un angle compris entre 21,30° (**7b**) et 23,94° (**7c**). Une telle distorsion est fréquente avec les acétylures de platine à ligand [*C[^]N[^]N*] et elle varie beaucoup d'un complexe à l'autre. Pour exemples, on peut citer les complexes rapportés par Che *et al.* dont les angles varient de 7° ([*C[^]N[^]N*]-Pt-C≡C-C₆H₄-Me) et 53,57° ([*C[^]N[^]N*]-Pt-C≡C-C₆H₅) (Tableau 8a).^{29,30}

complexes	angles (P1 : P2)	longueur des liaisons (Å)			
		Pt-N (Å)	Pt-N (Å)	Pt-C (Å)	Pt-C≡C-C (Å)
7b	21,30°	2,106	1,994	1,982	1,969 ; 1,230 ; 1,434
7c	23,35°	2,120	1,983	1,993	1,964 ; 1,209 ; 1,444
7d	23,93°	2,090	1,974	1,992	1,983 ; 1,235 ; 1,420
[<i>C[^]N[^]N</i>]-Pt-C≡C-Ph ²³	53,57°	2,124	1,987	1,992	1,970 ; 1,184 ; 1,450

a

complexes	angles (pyrone : éthynylphényle)
7b	28,60°
7c	19,93°
7d	21,21°

b

Tableau 8 : a) distances des liaisons autour du Platine et celles de l'alcyne, ainsi que l'angle de torsion entre les plans P1 (N1, N2, C16) et P2 (C27, C28, C32). [*C[^]N[^]N*]-Pt-C≡C-Ph : Che et al.^{23,31} b) angles observés entre la partie pyrone (O1, C33, C34) et la partie éthynylphényle (C29, C30, C31).

Les distances Pt-C16, Pt-N1, Pt-N2 et Pt-C25 sont en accord avec les distances rapportées dans la littérature pour des acétylures de platine (II) à ligand phénylbipyridine.^{29,30} De façon surprenante (Tableau 8b), l'état solide montre la non coplanarité de l'éthynylphényle et du noyau pyrone qui se caractérise par un angle compris entre 19° et 28°.

4. Propriétés photophysiques des complexes de Platine (II).

Après avoir étudié la synthèse et caractérisé les complexes **7a-d**, nous allons procéder à l'étude leurs propriétés en spectroscopie d'absorption et d'émission.

4.1. Spectres d'absorption.

Les spectres d'absorption des ligands H-C≡C-FLVOR (10^{-5} M, acétonitrile, 298 K) sont tous similaires. A titre d'exemple, le composé **6c** (H-C≡C-FLVO(CH₂CH₂O)₂OMe) présente un maximum à 305 nm ($21\,473\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et un épaulement à 325 nm ($19\,876\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) (Figure 6). Ces bandes larges peuvent être attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ par analogie avec les composés similaires de la littérature.⁴

Les spectres d'absorption des quatre complexes (**7a-d**) ont été réalisés dans l'acétonitrile à température ambiante. Ils présentent tous un aspect similaire (Figure 6), avec une bande large présentant plusieurs épaulements de 320 à 380 nm et une bande moins intense vers 420 nm. Ces bandes ont des coefficients d'extinction molaires similaires d'un complexe à l'autre (par exemple, env. $38\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour la bande la plus intense située à 370 nm) (Tableau 9), ce qui est cohérent avec une faible influence des groupements O-alkylés. La bande d'absorption intense à haute énergie centrée vers 370 nm est attribuée aux transitions intra-ligand (IL), ($\pi \rightarrow \pi^*$) du ligand phénylbipyridine (L). Celle autour de 330 nm correspond aux transitions (IL', $\pi \rightarrow \pi^*$) de l'éthylnylflavonoïde (L'), par analogie avec le spectre d'absorption du composé organique **6c**. La bande à plus basse énergie, entre 400-480 nm, est attribuée au transfert de charge du métal vers le ligand phénylbipyridine (MLCT), $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(C^{\wedge}N^{\wedge}N)$. Cette bande peut également inclure une bande de transfert de charge ligand éthylnylflavonoïde vers le ligand bipyridine (L'LCT), ce qui est généralement admis pour les complexes de type $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]\text{Pt-C}\equiv\text{C-R}$.³²

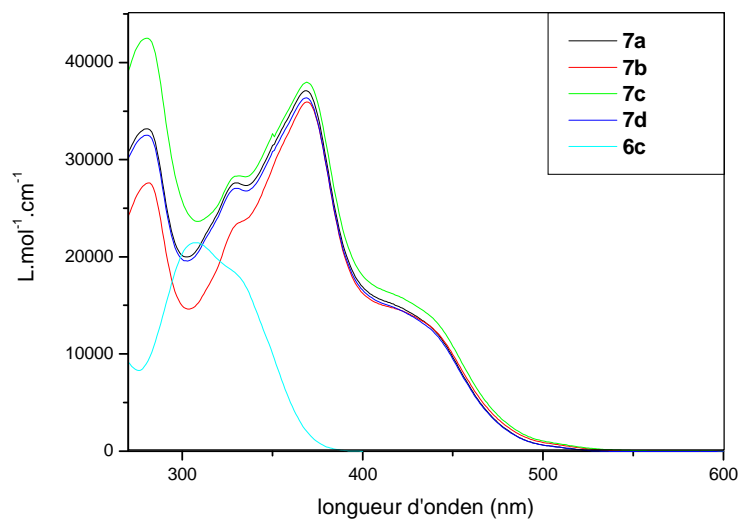


Figure 6 : Spectre d'absorption des complexes 7a-d et du ligand 6c (10^{-5} M, CH_3CN , 298K).

complexes	λ_{max} (nm) (ϵ , $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
7a	329 (24 500), 368 (38 300), 420 (3 300)
7b	329 (27 900), 368 (37 100), 420 (15 800)
7c	329 (23 200), 368 (35 900), 420 (14 500)
7d	329 (28 200), 368 (37 900), 420 (15 800)

Tableau 9 : Caractéristiques d'absorption des complexes 7a-d.

4.2. Spectres d'émission des complexes.

Les complexes **7a-d** sont luminescents et leurs spectres d'émission ont été étudiés par irradiation à 430 nm (MLCT) à température ambiante dans l'acétonitrile et le dichlorométhane, ainsi qu'à basse température (77 K) dans un mélange EPA (Ether/Isopentane/Ethanol, 5/5/2). Les mesures ont été réalisées dans des solvants dégazés et en présence d'oxygène (Tableau 10). Les spectres des complexes sont tous comparables à celui de **7b** (Figure 7).

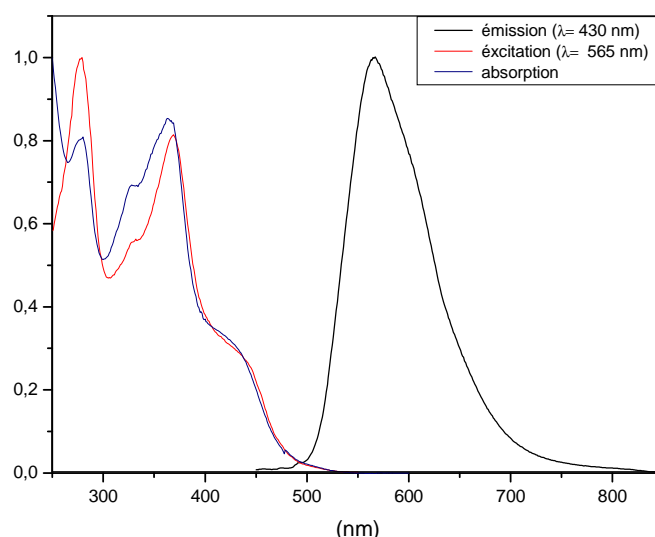


Figure 7 : Spectres normalisés d'absorption, d'émission ($\lambda_{exc}=430$ nm) et d'excitation ($\lambda_{em}=565$ nm) de **7b.**

complexes	solvants	λ_{max} (nm)	τ	ϕ
7a	CH ₃ CN ^a	565	12 μ s (156 ns) ^c	0,024
	CH ₂ Cl ₂ ^a	575	17 μ s (269 ns) ^c	0,2
	EPA ^b	560 ; 605	40 μ s	
7b	CH ₃ CN ^a	567	17,5 μ s (213ns) ^c	0,027
	CH ₂ Cl ₂ ^a	578	18 μ s (571 ns) ^c	0,14
	EPA ^b	561; 607	75 μ s	
7c	CH ₃ CN ^a	570	20 μ s (98 ns) ^c	0,032
	CH ₂ Cl ₂ ^a	577	19 μ s (484 ns) ^c	0,13
	EPA ^b	561; 606	66 μ s	
7d	CH ₃ CN ^a	570	21 μ s (140 ns) ^c	0,03
	CH ₂ Cl ₂ ^a	576	20 μ s (668 ns) ^c	0,13
	EPA ^b	555; 600	68 μ s	

Tableau 10 : Caractéristiques d'émission des complexes 7a-d ^a298K, ^b77K dans un verre EPA (éther diéthylique/isopentane/éthanol, 2/2/1), ^cprésence d'oxygène.

La différence d'une dizaine de nanomètres entre les spectres d'émission dans le dichlorométhane et l'acétonitrile (**7b** : 567 nm (CH₃CN) ; 578 nm (CH₂Cl₂)), est également observée dans la littérature pour des complexes d'acétylure de platine à ligand polypyridinephényle, notamment ceux rapportés par Che *et al*, pour lesquels est observé un faible solvatochromisme négatif.^{23,30,33} De plus, les complexes **7a-d** présentent une émission dans le jaune, caractéristique de la luminescence de ces organoplatines (Tableau 11). A 77 K, dans un verre organique, on observe une émission structurée dans le jaune avec un maximum à 550 nm.

Les durées de vie de luminescence, en milieu exempt d'oxygène, sont relativement longues, de 12 μ s (**7a**) à 21 μ s (**7d**) dans l'acétonitrile et de 17 μ s (**7a**) à 20 μ s (**7d**) dans le dichlorométhane. Ces valeurs sont caractéristiques de la phosphorescence et, en présence d'air, la chute des durées de vie, de l'ordre de la nanoseconde, est typique des phénomènes de phosphorescence.³⁴ Les durées de vie observées avec les complexes **7a-d** sont nettement supérieures à celles de complexes similaires ([C^{N^N}N]-Pt-C \equiv -C₆H₄-R ; **A**, R= H, τ = 0,4 μ s et **B**, R= NO₂, τ = 0,9 μ s)) rapportées par Che *et al*.²³ Ceci indique que la constante radiative K_r des complexes **7a-d** est plus faible que celle des complexes **A** et **B**. Par conséquent, l'état excité émissif a un fort caractère état triplet des transitions IL' (³IL', $\pi \rightarrow \pi^*$, C \equiv C-FLVOR), probablement dû à la participation moindre du platine (II) à la HOMO. Les complexes **A** et **B** ont une émission attribuée à l'état triplet du transfert de charge MLCT (³MLCT, $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*$ [C^{N^N}N]).²³ Ce pendant, des complexes de platine dont l'état émissif est dû à l'état excité ³IL, au lieu de l'état excité ³MLCT, sont également connus. Par exemple, Castellano *et al*. ont observé des durées de vie longues dues à l'état excité ³IL dans le cas de complexe [N^N]Pt-(C \equiv C-pyrène)₂.^{35,36} Ces résultats montrent que l'état émissif dépend de la nature du groupement acétylénique.

complexes	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm Em } (\tau/\mu\text{s}; \phi)^{\text{a}}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm Em } (\tau/\mu\text{s}) 77\text{K}^{\text{b}}$
[(C ^{N^N} N)Pt-C \equiv C-C ₆ H ₅] (A)	582 (0,4; 0,04)	593, 639 (1,5)
[(C ^{N^N} N)Pt-C \equiv C-C ₆ H ₄ NO ₂] (B)	560 (0,9; 0,08)	610, 650 (1,4)
[4,4'-tBu ₂ (C ^{N^N} N)Pt-C \equiv C-C ₆ H ₅] (C)	571 (0,8; 0,05)	549, 580 (8,9)

Tableau 11 : Caractéristiques d'émission de [(C^{N^N}N)Pt-C \equiv C-C₆H₅], [(C^{N^N}N)Pt-C \equiv C-C₆H₄NO₂] et [4,4'-tBu₂(C^{N^N}N)Pt-C \equiv C-C₆H₅] ; ^a CH₂Cl₂ 298 K. ; ^b verre organique méthanol/éthanol.

Les propriétés d'émission des ligands éthylnylflavonoïdes ont été étudiées à température ambiante dans l'acétonitrile et à basse température (77 K) dans le verre organique EPA. A température ambiante, les composés sont fluorescents et la longueur d'onde d'émission se situe autour de 437 nm dans l'acétonitrile (Figure 8). Dans le verre organique EPA, le spectre présente deux bandes d'émission : une centrée à 414 nm ($\tau = 3,5$ ns) et une seconde, plus faible, centrée à 550 nm ($\tau = 130$ ms) (Figure 9). La première bande est attribuée à l'état singulet de l'état excité des transitions intra-ligand ($^1\text{IL}, \pi \rightarrow \pi^*$) et la seconde bande est attribuée à l'état triplet des transition intra-ligand ($^3\text{IL}, \pi \rightarrow \pi^*$). Cette émission phosphorescente correspond de l'émission dans le cas des complexes **7a-b** : le platine (II), avec son fort couplage spin orbite, favorise le croisement intersystème de l'état singulet vers l'état triplet.

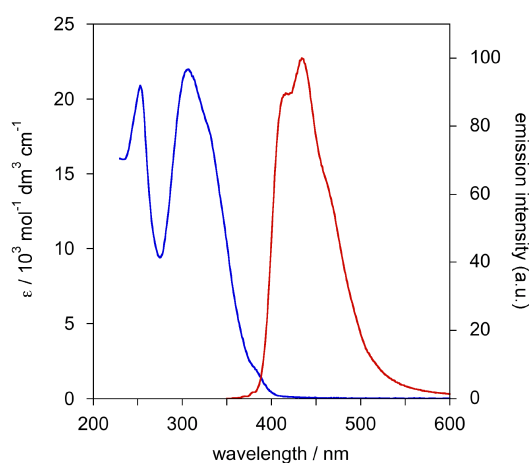


Figure 8 : Absorption et luminescence du ligand 6b dans l'acétonitrile à 298 K, $C = 10^{-5}$ M, $\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm.

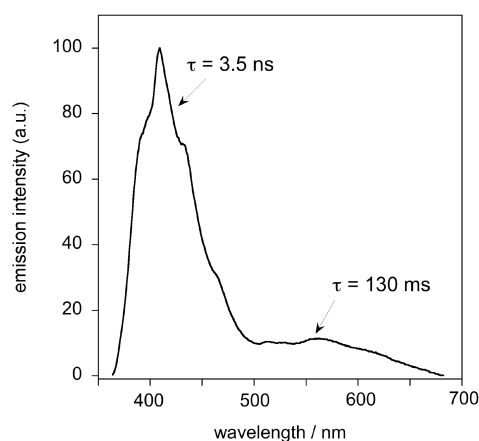


Figure 9 : Emission du ligand 6b dans le verre organique EPA à 77 K, $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm.

5. Etude des propriétés complexantes des composés **7a-d**.

Les flavonoïdes sont connus en tant que sondes colorées et fluorescentes de cations métalliques (gallium (III), thorium(III),...).^{7,9} Il a été montré que la présence de bras rigide (FQC) ou semi rigide (FLC) (cf. Schéma 9, Présentation des flavonoïdes) permet d'influer sur la stabilité de la coordination d'un cation métallique.¹⁰ D'autre part, Che *et al.*, par exemple, ont montré l'influence de groupement électroaccepteur ou électrodonneur sur le ligand éthyne de complexes de platine (II) à ligand phénylbipyridine.²³ Par exemple, la présence d'un groupement électroattracteur, un déplacement hypsochrome du spectre d'émission (Tableau 11).

Les complexes **7a-d** constituent une série originale de composés combinant deux fragments : un motif fluorescent (flavonoïde) et un motif phosphorescent ($[C^N^N]-Pt\sim$). Les deux fragments sont sensibles aux modifications de leur environnement externe (flavonoïde : présence de cation) et intrasèques ($[C^N^N]-Pt\sim$). L'assemblage de ces motifs au sein d'une même molécule par un pont π -conjugué résulte en un système émissif original. L'émission attribuée à un état excité 3IL , $\pi \rightarrow \pi^*$ (éthynylflavonoïde) est favorisée par la présence du fragment organométallique $[C^N^N]-Pt\sim$. C'est pourquoi nous avons entrepris d'étudier le comportement des complexes **7a-d** en présence de cations métalliques.

5.1. Complexe $[Pt]-C\equiv C-FLV-OMe$ (**7a**).

Le complexe **7a** a été mis successivement en présence des différents cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} et Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} et Cd^{2+}) (10^{-5} M, 298 K, CH_3CN) sous forme de sels de perchlorate afin de mettre en évidence la coordination ou non de cations. Les spectres d'absorption obtenus (Figure 10) montrent peu de changements. Il résulte de l'addition des différents cations une baisse apparente du coefficient d'extinction, seul le plomb (II) provoque un déplacement hypsochrome de la bande d'absorption intense qui passe de 368 nm à 354 nm.

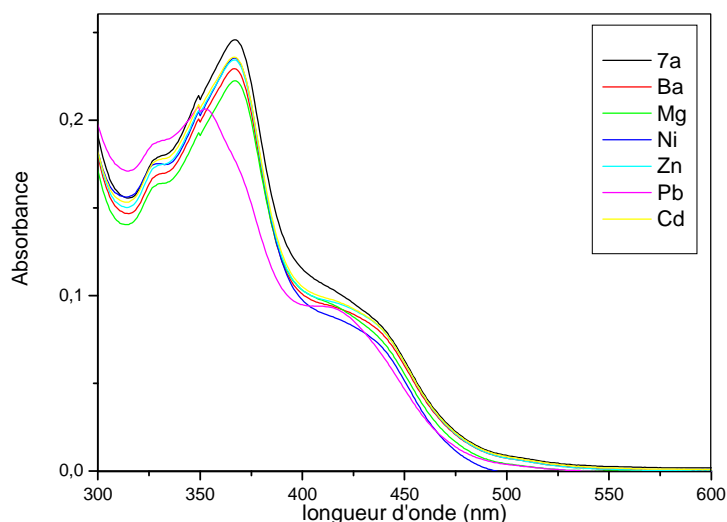


Figure 10 : Spectre d'absorption du complexe 7a (10^{-5} M, 298 K, CH_3CN) seul et en présence de 100 eq. de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ et $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$.

Dans le cas du plomb (II), une titration a été effectuée, mais le calcul de la constante de stabilité (K_s) n'a pas abouti à des résultats exploitables. En effet, la valeur trouvée de K_s est très faible avec une erreur supérieure à la valeur calculée. Ces observation laissent supposer que l'interaction récepteur : substrat est donc particulièrement faible.

Ces résultats en absorption permettent de conclure à l'absence d'interaction forte entre les cations étudiés et le complexe **7a**. Ils sont conformes à ce qui a été précédemment décrit pour des récepteurs organiques à base de 3-méthoxyflavone : l'oxygène (O^3) du groupement méthoxy ne semble pas participer (Schéma 24) à la complexation de cations divalents, ce qui est en accord à ce qui a été suggéré par Roshal.^{10,11} Le carbonyle est le seul groupe coordinant, le complexe formé avec le cation divalent est très peu stable.

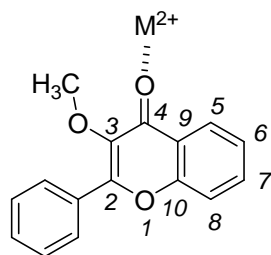


Schéma 24 : Complexation d'un cation métallique avec le 3-méthoxyflavone.

5.2. Complexe [Pt]-C≡C-FLV-OCH₂CH₂OMe (7b).

5.2.1. A l'état fondamental.

Le complexe **7b** a été étudié par spectrométrie d'absorption (Figure 11) en présence de 100 équivalents de différents cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} et Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} et Cd^{2+}) (10^{-5} M, 298 K, CH_3CN). Les études montrent que le baryum (II), zinc (II), magnésium (II), cadmium (II) et le nickel (II) provoquent une baisse de l'absorption. Cependant, les calculs des Ks ne permettent pas d'obtenir des valeurs fiables (proches du zéro et dans la marge d'erreur) pour ces cations. Le calcium (II) et le plomb (II) se démarquent en provoquant une forte baisse apparente du coefficient d'absorption associé à une variation de la longueur d'onde du maximum d'absorption. Dans le cas du calcium (II), cette modification s'accompagne d'un déplacement bathochrome de la bande à 365 nm qui passe à 374 nm et d'une augmentation de l'absorption sur la zone 400-480 nm, mais sans qu'il soit possible de calculer un Ks fiable.

Les changements en présence de plomb (II) sont les plus impressionnants. On observe la disparition de la bande à 370 nm alors qu'on distingue une nouvelle bande d'absorption à 360 nm et une augmentation de la bande à 440 nm.

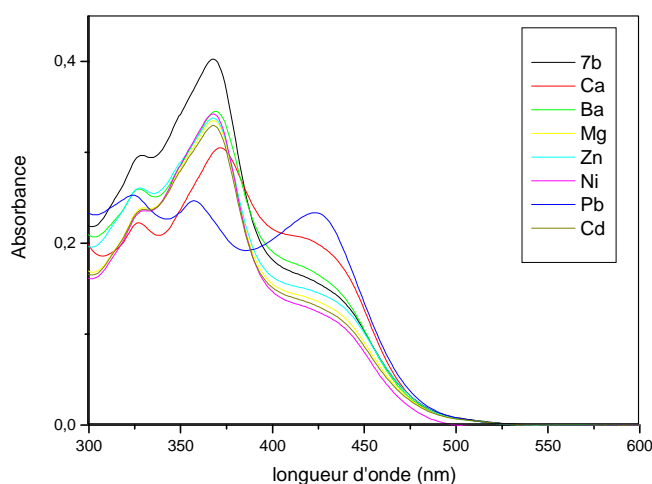


Figure 11 : Spectres d'absorption non normalisés du complexe **7b** (10^{-5} M, 298 K, CH_3CN) seul et successivement en présence de 100 éq. de Ba^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cd^{2+} .

Dans le cas du plomb (II), la titration (Figure 12) nous permet d'observer plus finement les différents changements sur le spectre d'absorption précédemment décrits. Nous pouvons supposer que la bande à 360 nm est, en fait, préexistante mais était masquée par la large bande d'absorption centrée à 368 nm, d'aspect peu symétrique dans **7b**. La croissance apparente de la bande d'absorption à 440 nm pourrait résulter du déplacement bathochrome de la bande initialement à 370 nm qui viendrait s'y superposer.

Les calculs avec Specfit[®] ont permis de déterminer une valeur de constante d'association fiable, $\log K_s = 5,00 \pm 4.10^{-2}$.

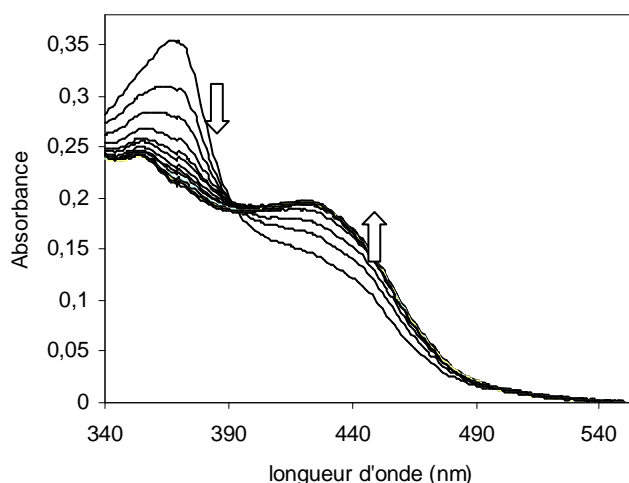
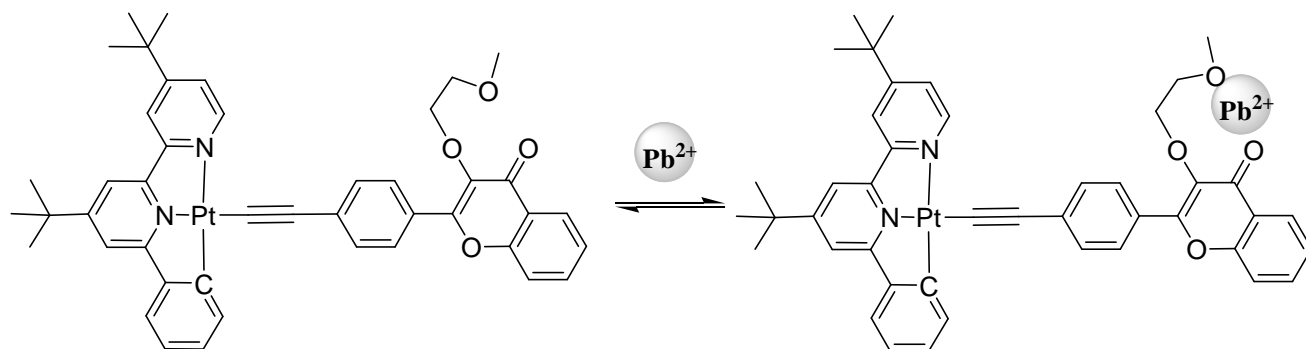


Figure 12 : Allure des courbes de titration de **7b (10^{-5} M, CH_3CN , 298 K) par ajout d' 1eq. de $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$.**

La présence d'un point isosbestique à 393 nm montre qu'il y a un équilibre entre deux espèces : le complexe organométallique libre et le complexe formé avec plomb (II). Les calculs et affinement au moyen du logiciel Specfit[®] (erreur sur le K_s , adéquation entre les mesures expérimentales et modélisées) indiquent que la stœchiométrie (récepteur : substrat) de 1 : 1. Les valeurs trouvées avec le calcium (II) et le baryum (II) sont très faibles, elles se situent dans la marge d'erreur et n'ont donc pas été retenues comme étant significatives. Nous pouvons proposer que le plomb (II) est chélaté par l'oxygène du carbonyle et par le second oxygène de la chaîne polyéther (Schéma 25).

Schéma 25 : Complexation de Pb^{2+} avec **7b**.

Afin de savoir si l'introduction du fragment organo-platine influence la sensibilité, dans le cas du plomb (II), une comparaison avec le récepteur libre (éthynylflavonoïde **6b**) a été réalisée. Une constante de stabilité de l'ordre de $\log K_s = 3,00 \pm 2 \cdot 10^{-2}$ a été obtenue pour **6b**. Le gain d'un facteur 100 (2 en $\log(K_s)$) est attribué à l'effet électrodonneur du fragment organo-platine.

5.2.2. A l'état excité.

L'étude en spectrométrie d'émission a été effectuée dans l'acétonitrile à température ambiante, en absence d'oxygène avec une solution diluée du composé **7b** ($C = 5 \cdot 10^{-6} M$). Dans un premier temps, 100 équivalents de sels de cations métalliques sont ajoutés (baryum (II), magnésium (II), zinc (II), nickel (II) et de plomb (II)). Nous avons choisi d'irradier à 393 nm, au point isosbestique obtenu en absorption, lors du dosage avec le plomb (II).

Les expériences (Figure 13) montrent une diminution plus ou moins prononcée de la bande d'émission en présence de magnésium (II), baryum (II), zinc (II), calcium (II) et nickel (II). Celle-ci peut être mise en relation avec la baisse de l'absorption observée sur les spectres du complexe **7b** en présence de ces mêmes sels.

La sélectivité au plomb (II) se confirme puisque dans ce cas nous observons une diminution de la bande à 568 nm et l'apparition d'une nouvelle bande d'émission, dans le bleu et de plus haute énergie, centrée vers 458 nm.

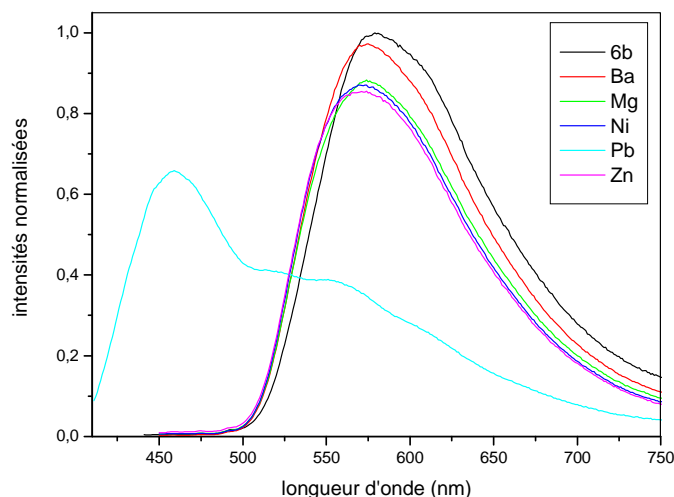


Figure 13 : Spectre d'émission du complexe 7b ($\lambda_{\text{ex}} = 393$ nm, 5.10^{-6} M, 298 K, CH_3CN) en présence de 100 eq. de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ et $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$.

La titration avec le plomb (II) (Figure 14), par ajouts successifs de quantités connues de substrat, montre l'apparition progressive de la nouvelle bande d'émission sous forme d'une bande structurée, située autour de 450 nm, et l'extinction partielle de la bande d'émission initiale centrée à 570 nm, de façon concomitante. Cependant, l'extinction totale de la bande à 570 nm n'est jamais observée alors même que la croissance de la nouvelle bande structurée arrive à saturation.

Il n'a pas été possible d'obtenir un calcul fiable de la constante d'association par le moyen de Specfit[®]. Nous relierons ce problème (défaut de convergence) avec la mauvaise convergence observée expérimentalement autour du point isosbestique (entre 520 nm et 530 nm).

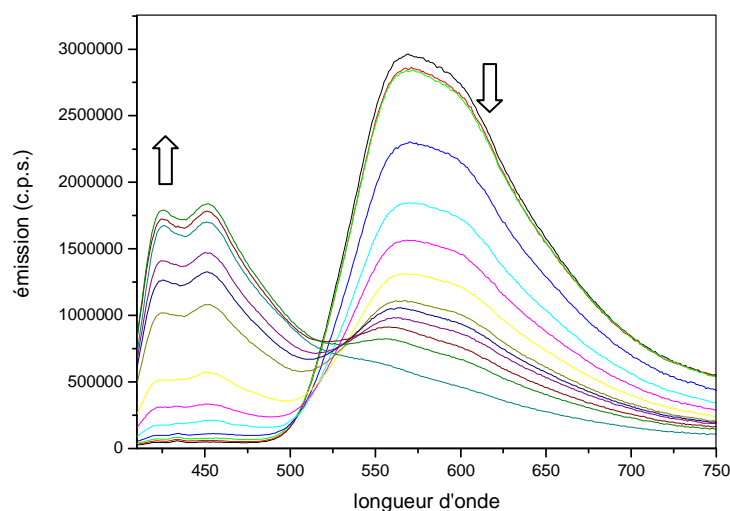


Figure 14 : Titration du complexe 7b ($\lambda_{\text{ex}} = 393$ nm, 5.10^{-6} M, 298 K, CH_3CN) avec un pas de 1 éq. de $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$.

Le temps de vie de la nouvelle bande d'émission structurée est fortement modifié : 1,7 ns (**7b** : $\lambda_{em} = 565$ nm, $\tau = 17,5$ μ s). Ces valeurs sont typiques d'un système fluorescent. Nous l'avons comparé au spectre d'émission de **6b** en présence de plomb (II). Remarquablement, le ligand libre présente un spectre de fluorescence comparable à celui observé, avec également une bande structurée (415 nm et 436 nm) qui augmente progressivement avec l'addition de plomb (II) (Figure 15).

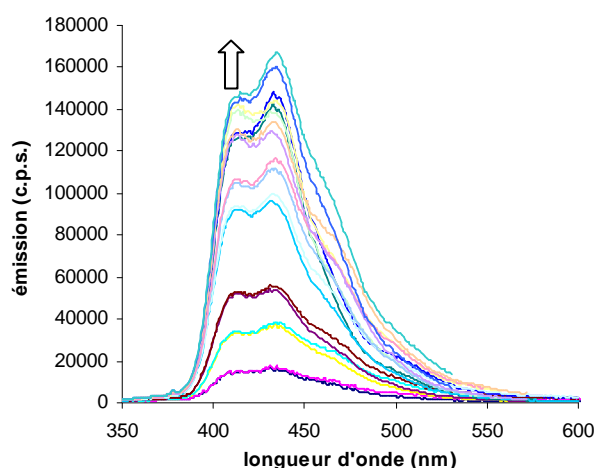


Figure 15 : Spectre d'émission de **6b** dans l'acétonitrile à 298 K avec ajout de $Pb(ClO_4)_2$ de 0 à 18 équivalents, $C = 10^{-6}$ M.

En présence de plomb (II), la nouvelle bande d'émission structurée, observée avec **7b**, est donc similaire à celle de l'état singulet de **6b**, hormis la position qui peut s'expliquer par l'effet électronique lié à la présence du système $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]Pt$ à caractère électrodonneur (c.f. constantes d'association : $K_s(\mathbf{7b}) > K_s(\mathbf{6b})$).

Ces modifications peuvent être attribuées à un basculement de l'état triplet de type 3IL ($\pi \rightarrow \pi^*$, $\sim C \equiv C-FLVOR$) à un état singulet de type 1IL ($\pi \rightarrow \pi^*$, $\sim C \equiv C-FLVOR$). Nous attribuons l'émission située à 435-450 nm à l'état excité 1IL (FLVOR) et la bande résiduelle (570 nm) à une émission de type 3MLCT . En effet, en présence d'oxygène, la bande d'émission autour de 440 nm subsiste alors que la bande de plus basse énergie centrée à 570 nm n'est plus observée, ce qui est caractéristique de la phosphorescence. Cette émission a une durée de vie de ~ 700 ns, ce qui est proche des valeurs publiées par Che *et al.* (Tableau 11) pour le complexe $[(C^{\wedge}N^{\wedge}N)Pt-C \equiv C-C_6H_5]$ ($\lambda_{em} = 582$ nm et $\tau = 0,4$ μ s).²³ Nous supposons que cette bande d'émission implique le fragment $[N^{\wedge}N^{\wedge}C]Pt-C \equiv C\sim$ et est attribuée à l'état triplet du transfert de charge métal-ligand (3MLCT , $d\pi(Pt) \rightarrow \pi^*[C^{\wedge}N^{\wedge}N]$). Les deux fragments, organométallique et organique, paraissent être découplés électroniquement, situation qui ne permet plus de favoriser le croisement intersystème de l'état singulet vers l'état triplet des transitions intra-ligand de la flavone.

5.3. Complexes **7c** et **7d**.

5.3.1. A l'état fondamental.

Nous avons étudié le comportement des complexes **7c** et **7d** possédant une chaîne polyéther plus longue vis-à-vis de cations métalliques (Mg^{2+} , Ca^{2+} et Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} et Cd^{2+}) en suivant le protocole utilisé pour le complexe **7b**.

Le complexe **7c** $[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{FLVO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Me}$ (Figure 16) a un comportement différent du complexe **7b**. En effet, dans ce cas nous observons des changements significatifs avec le plomb (II), mais aussi avec le calcium (II) et le cadmium (II). Nous avons réalisé avec ces derniers une titration amenant à un calcul fiable de la constante de stabilité. Les autres cations (Ni^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} et Mg^{2+}) conduisent à une diminution globale de l'absorption vers 370 nm et vers 440 nm. Les calculs des constantes de stabilité effectués ont abouti à des valeurs non significatives (erreur supérieure à la mesure).

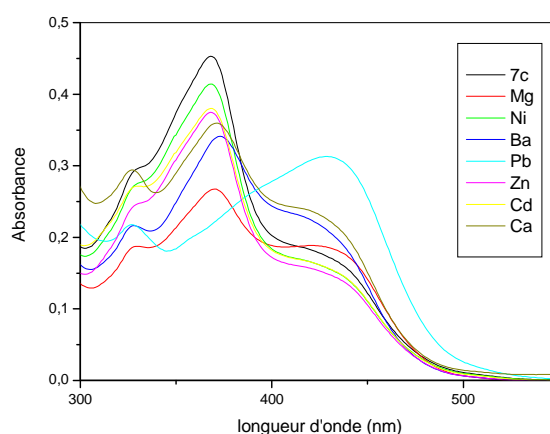


Figure 16 : spectres d'absorption de **7c en présence de 100 éq. de cations, $C = 10^{-5}$ M, 298 K.**

Les spectres d'absorption du complexe **7d** $[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{FLVO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Me}$ avec différents cations (Figure 17) montrent de fortes perturbations pour l'ensemble des cations à l'exception du nickel (II). Une diminution et un déplacement bathochrome de la bande dans l'UV sont observés.

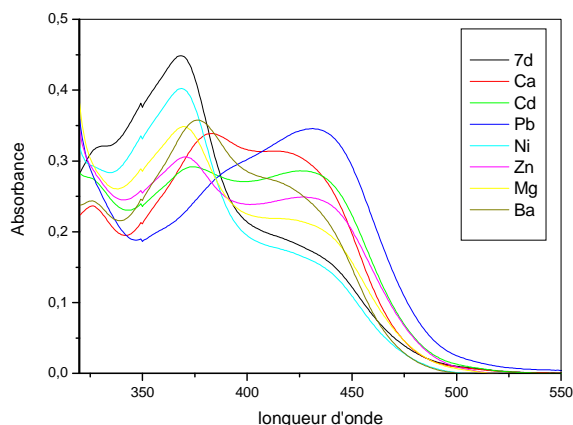


Figure 17 : spectres d'absorption de 7d en présence de 100 éq. de cations, $C = 10^{-5}$ M, 298 K.

Des titrations en absorption ont été effectuées et les constantes de stabilité ont été obtenues pour le plomb (II), le calcium (II), le cadmium (II), le baryum (II) et le zinc (II), pour ce complexe (Tableau 12).

complexes	cations	log(Ks)
7c	Pb ²⁺	4,8
	Ca ²⁺	3,80
	Cd ²⁺	2,7
	Ba ²⁺	2,3
7d	Pb ²⁺	4,1
	Ca ²⁺	3,3
	Cd ²⁺	4,4
	Ba ²⁺	3,9
	Zn ²⁺	3,4

Tableau 12 : Constantes d'association obtenues pour 7c et 7d.

Nous observons donc que les complexes **7c** et **7d** présentent une moindre sélectivité vis-à-vis des cations divalents (Figure 16 et Figure 17), comparativement au complexe **7b**. Ceci n'est pas surprenant : la chaîne polyéthylène glycol plus longue est plus flexible et peut complexer, en s'adaptant, des cations de différents diamètres. Les constantes de stabilité confirment la baisse de sélectivité entre **7c** et **7d**, avec l'augmentation du nombre de cations pour lesquels nous avons mesuré une constante d'association fiable. De façon surprenante, la constante de stabilité pour le plomb (II) subit une baisse ($\log K_s$ (**7b**) = 5 ; $\log K_s$ (**7d**) = 4,1) bien que le nombre d'atomes d'oxygène susceptibles d'être impliqués dans la complexation augmente.

5.3.2. A l'état excité.

De manière parallèle, nous avons entrepris l'étude par titration en spectrométrie d'émission des complexes **7c** et **7d** (Figure 18). Nous observons une extinction pour le plomb (II), le zinc (II), le nickel (II) et le magnésium (II). Contrairement à ce qui est observé dans le cas **7b**, le plomb (II) ne donne pas naissance à une nouvelle bande d'émission autour de 450 nm. Le baryum (II) donne lieu à l'exaltation de la phosphorescence, exaltation déjà décrite par Roshal *et al*, sans que cette observation puisse être rationalisée.¹¹

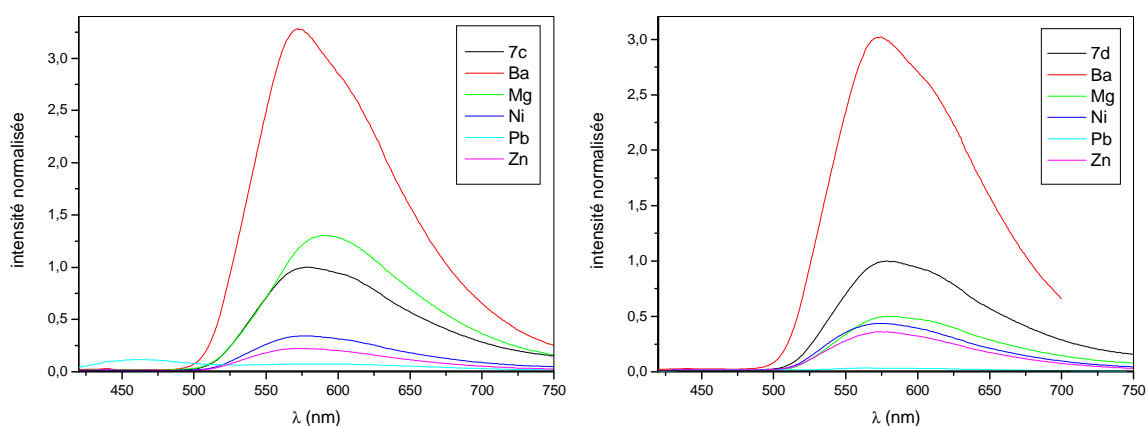


Figure 18 : Evolution des spectres d'émission de **7c** et **7d** en présence de 100 équivalents de cations, $C = 10^{-5}$ M, 298 K.

Les études de complexation de différents cations métalliques par **7b-d** indiquent dans tous les cas une sensibilité au plomb (II). Cependant, seul le complexe **7b** nous a permis d'observer une augmentation de l'émission vers 400-450 nm, à caractère 1IL de l'hydroxyflavone. Il en est de même pour les ligands **6b-d**.

Une hypothèse tenant compte de la longueur accrue des chaînes polyéthers, introduisant une flexibilité plus importante de celles-ci, permettrait de justifier que les complexes avec le plomb (II) ne donneraient pas lieu à un nouveau système émissif (1IL) dans ce cas. Au contraire, la structure particulière du système émissif « double » apparaissant lors de la complexation du plomb (II) sur le composé **7b** plaide en faveur d'un système moléculaire structuré et rigide. Le même raisonnement est applicable aux ligands **6b-d**.

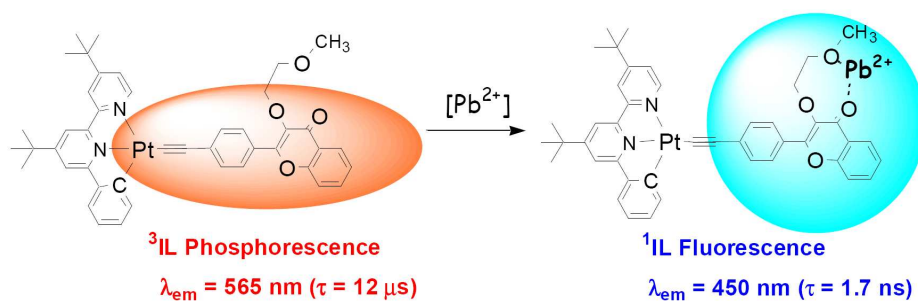
6. Conclusion.

Nous avons synthétisé quatre complexes originaux, phosphorescents, **7a-d** de type éthylnylflavonol O³-alkylé associé à une entité acétylure de platine à ligand [C^NN] phényle *ter*-butylbipyridine.

Les études photophysiques des complexes **7a-d** montrent que l'introduction du groupement flavone change la nature de l'état émissif en comparaison des complexes [C^NN]Pt-C≡C-Ar. Les complexes **7a-d** présentent une émission phosphorescente, dont les caractéristiques (durées de vie supérieure à la dizaine de microseconde et rendement quantique) permettent de leur attribuer un caractère ³IL ($\pi \rightarrow \pi^*$, ~C≡C-FLV) prépondérant. En comparant les propriétés émissives propres des différents fragments (~C≡C-FLV), dans les composés **6** et **7**, d'une part et [C^NN]Pt-C≡C-Ar (Che *et al.*)²⁹, d'autre part, on peut émettre l'hypothèse que leur combinaison, au moyen d'un pont π -conjugué de type éthylnyle, résulte en un recouvrement orbitalaire tel que le croisement intersystème de l'état singulet lié au flavonol (¹IL, $\pi \rightarrow \pi^*$ ~C≡C-FLV) vers l'état triplet de ce même flavonol (³IL, $\pi \rightarrow \pi^*$ ~C≡C-FLV) est rendu possible.

Le système de type flavonoïde a été choisi pour ses propriétés connues au titre de complexant de cations d'alcalino-terreux et métalliques, impliquant le groupement carbonyle inscrit dans le chemin de conjugaison étendu jusqu'au centre métallique platine (II). Nous avons montré que la O-alkylation permet l'introduction d'une large variété de bras polyéther. Des études en spectrométrie d'absorption et d'émission, sur le comportement des complexes **7a-d** en présence de cations (alcalino-terreux et de transitions), ont été effectuées. Il en résulte plusieurs observations :

- Le complexe **7a** (O³-méthyle) ne permet pas la complexation de cations divalents du fait de la non participation à la coordination de l'oxygène O³.
- Les complexes **7c** et **7d** ne sont pas sélectifs puisque nous avons mesuré des constantes de stabilité de valeurs proches pour différents cations en spectrométrie d'absorption. En spectrométrie d'émission, ces complexes montrent la même non sélectivité.
- Le complexe **7b** se révèle être le système le plus original de cette série. Il est remarquablement sélectif au plomb. Une étude comparative des constantes de stabilité en spectrométrie d'absorption avec le ligand libre **6b** a permis de mettre en évidence l'effet donneur du platine (II). En spectrométrie d'émission, on observe un basculement de l'état ³IL ($\lambda_{em} = 567$ nm) vers l'état ¹IL (centré sur $\lambda_{em} = 450$ nm), avec l'apparition d'une nouvelle bande d'émission de plus haute énergie caractéristique du spectre d'émission de la flavone.



En résumé, l'introduction d'un groupement éthylnylflavone au platine (II) à ligand phénylbipyridine permet d'observer une phosphorescence originale basée sur l'état triplet des transitions intraligand de la flavone. Nous avons montré que ces complexes pouvaient être appliqués à la détection de cations et en particulier du plomb (II). L'addition de plomb (II) sur **7b** met en évidence un système émissif qui n'avait pas été décrit dans la littérature.

Références bibliographiques :

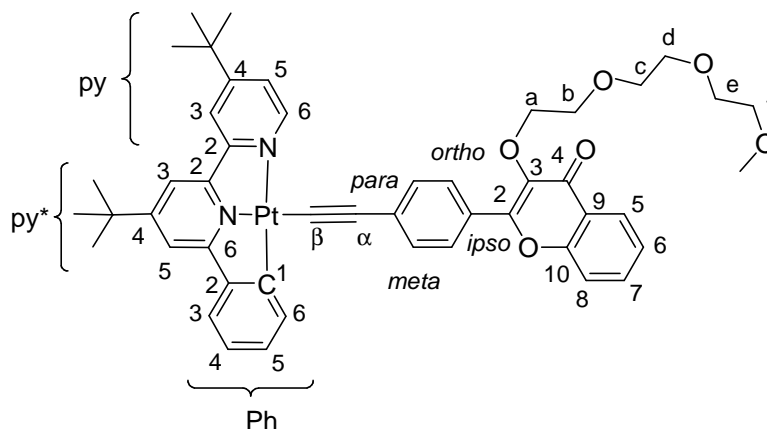
- (1) *Flavonoids : Advances in Research*; London : Pergamon, **1982**.
- (2) Holiman, P. C. H.; Hertog, M. G. L.; Katan, M. B. *Food Chem.* **1996**, *57*, 43-46.
- (3) Hertog, M. G. L.; Hollman, P. C. H.; van de Putte, B. *J. Agric. Food Chem.* **1993**, *41*, 1242-1246.
- (4) Porter, L. J.; Markham, K. R. *Phytochem.* **1970**, *9*, 1363-1365.
- (5) Brucker, G. A.; Kelley, D. F.; Swinney, T. C. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3190-3195.
- (6) McMorrow, D.; Kasha, M. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2235-2243.
- (7) Roshal, A. D.; Grigorovich, A. V.; Doroshenko, A. O.; Pivovarenko, V. G.; Demchenko, A. P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1999**, *127*, 89-100.
- (8) Schwartz, B. J.; Peteanu, L. A.; Harris, C. B. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3591-3598.
- (9) Bishop, E. *Indicator*; Pergamon press, **1972**.
- (10) Roshal, A. D.; Munoz, A.; Richelme, S.; Leroy, E.; Claparols, C.; Grigorovich, A. V.; Pivovarenko, V. G. *Russian J. Chem* **2004**, *74*, 438.
- (11) Roshal, A. D.; Grigorovich, A. V.; Doroshenko, A. O.; Pivovarenko, V. G.; Demchenko, A. P. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5907-5914.
- (12) Li, H.; Xie, H.; Wang, P.; Wu, S. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 105-108.
- (13) Cornard, J.-P.; Dangleterre, L. *Polyhedron* **2005**, *24*, 1593-1598.
- (14) Fillaut, J.-L.; Andriès, J.; Marwaha, R. D.; Lanoë, P.-H.; Lohio, O.; Toupet, L.; Gareth Williams, J. A. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 228-234.
- (15) Andriès, J., *Thèse de l'Université de Rennes1*, **2004**, N° ordre 3079.
- (16) Algar, J.; Flynn, J. P. *Proc. Roy. Irish. Acad.* **1934**, *B 42*, 1.
- (17) Nolan, E. M.; Lippard, S. J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 193-203.
- (18) Oyamada, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1934**, *10*, 182.
- (19) Geissman, T. A.; Fukushima, D. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1686-1689.
- (20) Dean, F. M.; Podimuang, V. *J. Chem. Soc.* **1965**, 3978 - 3987.
- (21) Chinchilla, R.; Najera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874-922.
- (22) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.
- (23) Lu, W.; Mi, B. X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C. M.; Zhu, N.; Lee, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958-4971.
- (24) James, S. L.; Younus, M.; Raithby, P. R.; Lewis, J. *Organomet. Chem.* **1997**, *543*, 233-235.
- (25) Sonogashira, K.; Takahashi, S.; Hagihara, N. *Macromolecules* **1977**, *10*, 879-880.
- (26) Hagihara, N.; Sonogashira, K.; Yatake, T.; Tohda, Y.; Takahashi, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 291 - 292.
- (27) Yam, V. W.-W.; Tang, R. P. L.; Wong, K. M. C.; Cheung, K. K. *Organometallics* **2001**, *20*, 4476-4482.
- (28) Jones, C. J. *d- and f-Block Chemistry*; RSC Publishing, 2001.
- (29) Che, C. M.; Lu, W.; Mi, B. X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Zhu, N.; Lee, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958-4971.
- (30) Pomestchenko, I. E.; Castellano, F. N. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3485-3492.
- (31) Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Zhu, N.; Lee, S.-T.; Che, C.-M. *Chem. Comm.* **2002**, 206-207.
- (32) Clark, M. L.; Diring, S.; Retailleau, P.; McMillin, David R.; Ziessel, R. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7168-7179.
- (33) Chan, S.-C.; W., M. C.; Wang, C. Y.; Che, C.-M.; Cheung, K.-K.; Zhu, N. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4180-4190.
- (34) Farley, S. J.; Rochester, D. L.; Thompson, A. L.; Howard, J. A. K.; Williams, J. A. G. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9690-9703.
- (35) Goeb, S.; Rachford, A. A.; Castellano, F. N. *Chem. Comm.* **2008**, 814-816.

- (36) Pomestchenko, I. E.; Luman, C. R.; Hissler, M.; Ziessel, R.; Castellano, F. N. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1394-1396.

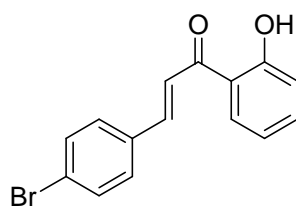
PARTIE EXPERIMENTALE

Nomenclature :

Les attributions en RMN sont basées sur cette numérotation sauf mention contraire.



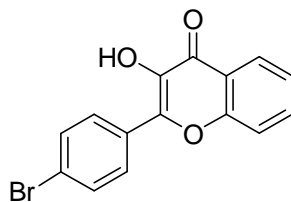
4-bromo-2'-hydroxy-chalcone (**3**)



$C_{15}H_{11}BrO_2$ (303,150)

A une solution de 4-bromobenzaldéhyde (10 g, 54 mmol, 1 éq.) dans 300 mL de méthanol sont successivement ajoutés du 2'-hydroxyacétophénone (8,83 g, 65 mmol, 1,2 éq.) et $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (11,14 g, 65 mmol, 1,2 éq.). Un précipité orange se forme dans le milieu réactionnel qui est agité durant une nuit à 60°C. Après refroidissement à température ambiante, 500 mL d'acide chlorhydrique (1 M) sont ajoutés. Le précipité jaune est filtré sur célite. Le résidu est lavé avec de l'eau puis avec du pentane avant d'être repris avec du dichlorométhane et séché sur $MgSO_4$. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le composé **3** est obtenu sous forme d'un solide jaune (13,96 g, 85%).

RMN 1H (300 MHz ; $CDCl_3$): 12,76 (s, 1H, -OH) ; 7,9 (m, 2H, $^3J = 8,0$ Hz, $^4J = 1,3$ Hz) ; 7,69 (s, 1H) ; 7,55 (m, 2H).

4-bromo-3-hydroxyflavone (4)C₁₅H₉BrO₃ (317,134)

A une solution du composé **3** (3 g, 9,89 mmol, 1 éq.) dans 50 mL de DMSO est ajouté KOH (2,7 g, 50 mmol, 5 éq.) suivi par 15 mL d'eau. Après passage de la couleur jaune à rouge, le mélange réactionnel est refroidi à 0°C, puis du peroxyde d'hydrogène (3,4 g, 100 mmol, 10 éq.) est ajouté goutte à goutte. En fin d'addition, la température du milieu réactionnel est remontée lentement à température ambiante et le mélange est agité une nuit. Le milieu réactionnel est acidifié avec de l'acide acétique glacial et de l'eau est ensuite ajoutée. Le précipité obtenu est filtré sur Büchner, lavé abondamment avec de l'eau puis avec du pentane avant d'être repris avec du THF (100 mL). Après évaporation du THF sous pression réduite, le résidu est repris dans du dichlorométhane (100 mL) et séché sur MgSO₄ avant d'être évaporé sous pression réduite. Le composé **4** est obtenu sous la forme d'une poudre jaune marron (730 mg, 23%).

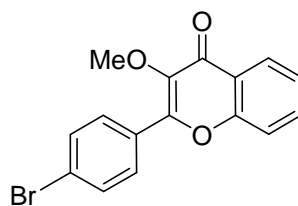
RMN ¹H (300 MHz ; CDCl₃): 8,28 (d, 1H, ³J = 8,0 Hz, H⁵) ; 8,18 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, H^{ortho}) ; 7,75 (ddd, 1H, ³J = 7,1 Hz, ³J = 8,6 Hz, ⁴J = 1,3 Hz, H⁷) ; 7,69 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, H^{meta}) ; 7,61 (d, 1H, ³J = 8,5 Hz, H⁸) ; 7,46 (t, 1H, ³J = 7,6 Hz, H⁶) ; 7,15 (br-s, 1H, OH).

RMN ¹³C [¹H] (75 MHz ; CDCl₃): 173,46 (C⁴) ; 155,39 (C¹⁰) ; 143,09 (C²), 138,6 (C³), 133,89 (C⁷) ; 131,90 (C^{meta}) ; 130,01 (C^{ipso}) ; 129,23 (C^{ortho}) ; 125,56 (C⁵) ; 124,71 (C⁶ et C^{para}) ; 120,62 (C⁹) ; 118,28 (C⁸).

Mode opératoire général pour la O-alkylation.

Dans un tube de Schlenk sous argon, le bromopolyéther (2,2 éq.) est ajouté à une solution de carbonate de potassium (20 éq.) et de **4** (1 éq.) dans l'acétonitrile distillé (75 mL/mmol de **4**). La solution jaune est mise au reflux durant une nuit puis, après refroidissement à température ambiante, le milieu réactionnel (incolore, CCM pentane/éther diéthylique, 1 : 9) est filtré sur célite et le carbonate de potassium est lavé avec de l'éther (50 mL). Le filtrat est évaporé sous pression réduite et le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (pentane/éther diéthylique, 3 : 7 à 1 : 9).

2-(4'-bromophényl)-3-(méthoxy)-4H-chromène-4-one (5a)



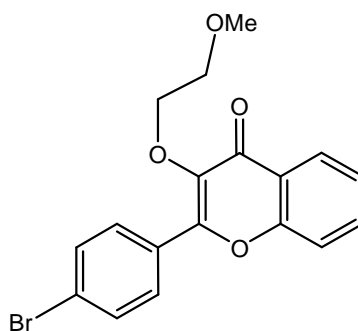
$C_{16}H_{11}BrO_3$ (331,161)

Iodométhane (265 μ g, 4,36 mmol) ; carbonate de potassium (5,2 g, 37,8 mmol) et de **4** (600 mg, 1,90 mmol). Le produit **5a** est obtenu sous forme d'un solide orangé (570 mg, 80%).

RMN 1H (300 MHz ; $CDCl_3$) : 8,20 (dd, 1H, $^3J = 7,8$ Hz, $^4J = 1,4$ Hz, H^5) ; 8,18 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz, H^{ortho}) ; 7,60 (m, 3H, H^7 et H^{meta}) ; 7,51 (dd, 1H, $^3J = 8,8$ Hz, $^4J = 1,0$ Hz, H^8) ; 7,45 (ddd, 1H, $^3J = 7,5$ Hz, $^3J = 8,0$ Hz, $^4J = 1,0$ Hz, H^6) ; 3,31 (s, 3H, OMe).

RMN ^{13}C [1H] (75 MHz ; $CDCl_3$) : 175,00 (C^4) ; 155,19 (C^{10}) ; 154,67 (C^2) ; 141,01 (C^3) ; 133,90 (C^7) ; 131,45 (C^{meta}) ; 130,90 (C^{ortho}) ; 130,01 (C^{ipso}) ; 125,80 (C^5) ; 125,28 (C^{para}) ; 124,80 (C^6) ; 124,08 (C^9) ; 117,97 (C^8) ; 57,82 (OMe).

2-(4-bromophényl)-3-(2-méthoxyéthoxy)-4H-chromène-4-one (5b)



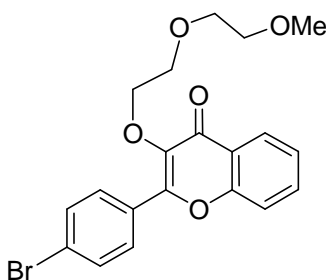
$C_{18}H_{15}BrO_4$ (375,213)

Bromoéthylméthyléther (605 mg, 4,36 mmol) ; K_2CO_3 (5,2 g, 37,8 mmol) et de **4** (600 mg, 1,90 mmol). Le produit **5b** est obtenu sous forme d'un solide orangé (570 mg, 80%).

RMN 1H (300 MHz ; $CDCl_3$) : 8,24 (dd, 1H, $^3J = 7,8$ Hz, $^4J = 1,4$ Hz, H^5) ; 8,15 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz, H^{ortho}) ; 7,65 (m, 3H, H^7 et H^{meta}) ; 7,52 (dd, 1H, $^3J = 8,8$ Hz, $^4J = 1,0$ Hz, H^8) ; 7,42 (ddd, 1H, $^3J = 7,5$ Hz, $^3J = 8,0$ Hz, $^4J = 1,0$ Hz, H^6) ; 4,31 (m, 2H, CH_2^a) ; 3,64 (m, 2H, CH_2^b) ; 3,29 (s, 3H, OMe).

RMN ^{13}C [^1H] (75 MHz ; CDCl_3) : 174,96 (C^4) ; 155,12 (C^{10}) ; 154,44 (C^2) ; 140,53 (C^3) ; 133,61 (C^7) ; 131,61 (C^{meta}) ; 130,36 (C^{ortho}) ; 129,82 (C^{ipso}) ; 125,80 (C^5) ; 125,28 (C^{para}) ; 124,80 (C^6) ; 124,08 (C^9) ; 117,97 (C^8) ; 71,69 (CH_2^b) ; 71,43 (CH_2^a) ; 58,72 (OMe).

2-(4-bromophényl)-3-(2-(2-méthoxyethoxy)éthoxy)-4H-chromène-4-one (5c)



$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{BrO}_5$ (419,266)

1-bromo-2-(2-éthoxyméthoxy) éthane (1,60 g, 8,77 mmol) ; K_2CO_3 (12,13 g, 88 mmol) et **4** (1,4 g, 4,39 mmol). Le produit **5c** est obtenu sous forme d'un solide orangé (1,5 g, 81%).

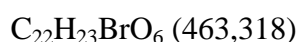
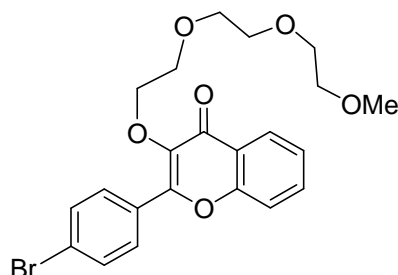
Spectrométrie de masse haute résolution [M^+] : m/z calculé pour $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Br}$ 418,0416 ; mesuré 418,0428.

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$: calculée C, 57,29%, H, 4,57% ; trouvée C, 57,39% ; H, 4,59%.

RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 8,25 (dd, 1H, H^5 , $^3J = 8,0$ Hz, $^4J = 2$ Hz) ; 8,12 (d, 2H, H^{ortho} , $J = 8,0$ Hz) ; 7,68 (m, 3H, H^{meta} et H^7) ; 7,54 (d, 1H, H^8 , $^3J = 8,0$ Hz) ; 7,41 (m, 1H, H^6) ; 4,37 (m, 2H, CH_2^a) ; 3,76 (m, 2H, CH_2^b) ; 3,54 (m, 2H, CH_2^c) ; 3,47 (m, 2H, CH_2^d) ; 3,37 (s, 3H, OCH_3)

RMN ^{13}C [^1H] (75 MHz ; CDCl_3) : 178,33 (C^4) ; 158,20 (C^2) ; 157,34 (C^{10}) ; 135,81 (C^3) ; 135,35 (C^7) ; 131,62 (C^{meta}) ; 130,63 (C^5) ; 129,44 (C^{ipso}) ; 128,69 (C^{ortho}) ; 124,00 (C^9) ; 123,52 (C^6) ; 122,34 (C^{para}) ; 117,73 (C^8) ; 72,72 (CH_2^d) ; 70,6 (CH_2^a) ; 70,23 (CH_2^b) ; 65,81 (CH_2^c) ; 59,34 (OMe).

3-(2-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)éthoxy)-2-(4-bromophényl)-4H-chromène-4-one (5d)



11-bromo-2-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy) éthane (1,50 g, 6,7 mmol) ; K_2CO_3 (12,4 g, 89 mmol) et de **4** (1,43 g, 4,48 mmol,). Le produit **5d** est obtenu sous forme d'un solide orangé (1,54 g, 92%).

Spectrométrie de masse haute résolution [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3$] : m/z calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Br}$ 341,9892 ; mesuré 341,9876.

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{Br}$: calculée C, 57,29% ; H, 4,57% ; trouvée C, 57,59%, H, 5,08%.

RMN ^1H (300 MHz ; CDCl_3) : 8,27 (dd, 1H, $^3J = 8,0$ Hz ; $^4J = 0,4$ Hz, H^5) ; 8,14 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz, H^{ortho}) ; 7,71 (ddd, 1H, $^3J = 7,0$ Hz, $^3J = 8,6$ Hz, $^4J = 1,6$ Hz, H^7) ; 7,67 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz, H^{para}) ; 7,56 (dd, 1H, $^3J = 8,4$ Hz, $^4J = 0,7$, H^8) ; 7,43 (ddd, 1H, $^3J = 7,3$ Hz, $^3J = 8,1$ Hz, $^4J = 0,8$ Hz, H^7) ; 4,37 (m, 2H, CH_2^a) ; 3,76 (m, 2H, CH_2^b) ; 3,64 (m, 2H, CH_2^c) ; 3,59 (s, 4H, CH_2^d et CH_2^e) ; 3,56 (m, 2H, CH_2^f) ; 3,39 (s, 3H, CH_3).

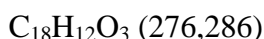
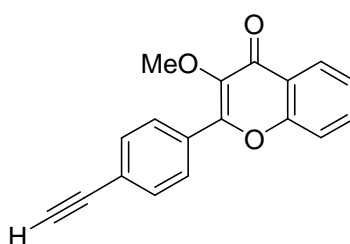
RMN ^{13}C [^1H] (75 MHz ; CDCl_3) : 175,04 (C^4) ; 155,14 (C^{10}) ; 154,41 (C^2) ; 140,49 (C^3) ; 133,59 (C^7) ; 131,66 (C^{meta}) ; 130,45 (C^{ortho}) ; 129,88 (C^{ipso}) ; 125,84 (C^5) ; 125,26 (C^{para}) ; 124,81 (C^6) ; 124,12 (C^9) ; 117,96 (C^8) ; 71,93 (CH_2^f) ; 71,46 (CH_2^a) ; 70,59 (CH_2^d) ; 70,57 (CH_2^e) ; 70,41 (CH_2^c) ; 70,34 (CH_2^b) ; 59,06 (OMe).

Mode opératoire général pour la réaction de Sonogashira-Higihara

Du triméthylsilyle acétylène (TMSA) (2 équ.), suivi par $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ (1 mol%) et de l'iodure de cuivre (I) (1 mol%) sont ajoutés à une solution de **5** (1 équ.) dans un mélange dégazé de THF/ Et_3N (1 : 1 ; 0,11 mL/mmol de **5**). Le milieu réactionnel est porté à 60°C dans un tube de Schlenk fermé pendant une nuit (CCM, éther diéthylique/pentane 7 : 3) puis le milieu est filtré sur gel de silice. Après évaporation des solvants, le résidu est repris avec un minimum de

dichlorométhane et est ajouté à un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (1 : 1 ; 25 mL/mmol). A cette solution est ajoutée de l'eau (2 mL/mmol) et du carbonate de potassium (3 éq.). Le mélange est agité à température ambiante pendant 1h (suivi CCM, pentane/éther diéthylique, 3 : 7). En fin de réaction, de l'eau (40 mL) est ajoutée et la phase aqueuse est extraite au dichlorométhane (3 x 20 mL). La phase organique est séchée sur MgSO_4 et le solvant est évaporé sous pression réduite. Après évaporation des solvants, le brut est chromatographié sur gel de silice (pentane/éther diéthylique)

2-(4-éthynylphényl)-3-(méthoxy)-4H-chromène-4-one (6a)

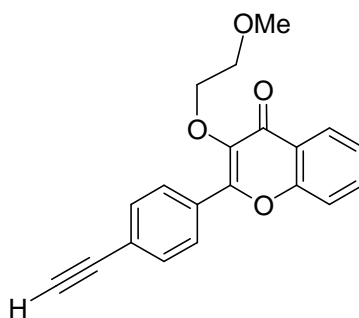


TMSA (680 μL , 4,72 mmol) ; $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ (16 mg, $23 \cdot 10^{-2}$ mmol) ; CuI (4 mg, $23 \cdot 10^{-2}$ mmol) ; **5a** (985 mg, 2,35 mmol) (SiO_2 , pentane/éther diéthylique, de 3 : 7 à 2 : 8). Le produit **6a** est récupéré sous forme d'un solide marron (785 mg, 92%).

RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 7,37 (m, 3H, H^7 et H^{meta}) ; 7,27 (d, 2H, H^{para}) ; 7,01 (m, 2H, H^8 et H^6) ; 3,55 (s, 3H, CH_3) ; 3,06 (s, 1H, $\equiv\text{CH}$).

RMN ^{13}C [^1H] (75 MHz ; CDCl_3) : 175,15 (C^4) ; 155,03 (C^{10}) ; 155,80 (C^2) ; 141,87 (C^3) ; 133,36 (C^7) ; 132,24 (C^{meta}) ; 131,81 (C^{ipso}) ; 128,96 (C^{ortho}) ; 125,38 (C^5) ; 125,08 (C^6) ; 124,43 (C^{para}) ; 123,15 (C^9) ; 118,35 (C^8) ; 84,15 (C^α) ; 78,44 (C^β) ; 58,76 (OMe).

2-(4-éthynylphényl)-3-(2-méthoxyéthoxy)-4H-chromène-4-one (6b)



$C_{20}H_{16}O_4$ (320,339)

TMSA (1000 μ L, 7,12 mmol) ; $(PPh_3)_2PdCl_2$ (41 mg, $35 \cdot 10^{-2}$ mmol) ; CuI (7 mg, $35 \cdot 10^{-2}$ mmol) ; **5b** (1500 mg, 3,56 mmol) (SiO_2 , pentane/éther diéthylique, de 3 : 7 à 2 : 8). Le produit **6b** est isolé sous forme d'un solide marron (340 mg, 70%).

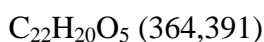
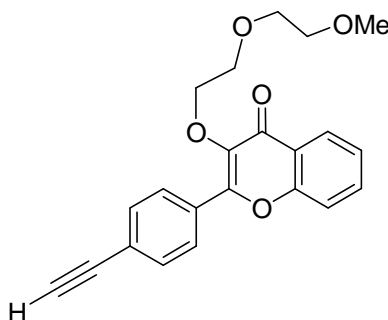
Spectrométrie de masse haute résolution $[M^+]$ pour $C_{20}H_{16}O_4$: m/z calculé 320,1049 ; mesuré 320,1052.

Analyse élémentaire pour $C_{20}H_{16}O_4$ calculée C, 74,99% ; H, 5,03%, trouvée C, 74,38% ; H, 4,97%.

RMN 1H (300 MHz ; $CDCl_3$) : 8,28 (d, 1H, $^3J = 8,0$ Hz, H^5) ; 8,21 (d, 2H, $^3J = 8,6$ Hz, H^{ortho}) ; 7,71 (ddd, 1H, $^3J = 7,1$ Hz, $^3J = 8,5$ Hz, $^4J = 1,6$ Hz, H^7) ; 7,64 (d, 2H, $^3J = 8,6$ Hz, H^{meta}) ; 7,56 (d, 1H, $^3J = 8,1$ Hz, H^8) ; 7,42 (t, 1H, $^3J = 8,0$ Hz, H^6) ; 4,33 (m, 2H, CH_2^a) ; 3,67 (m, 2H, CH_2^b) ; 3,30 (s, 3H, OMe) ; 3,25 (s, 1H, $\equiv CH$).

RMN $[^1H]$ ^{13}C (75 MHz ; $CDCl_3$) : 175,05 (C^4) ; 155,18 (C^{10}) ; 154,60 (C^2) ; 140,78 (C^3) ; 133,63 (C^7) ; 132,02 (C^{meta}) ; 131,18 (C^{ipso}) ; 128,69 (C^{ortho}) ; 125,83 (C^5) ; 124,80 (C^6) ; 124,34 (C^{para}) ; 124,11 (C^9) ; 118,01 (C^8) ; 83,17 (C^α) ; 79,41 (C^β) ; 71,72 (CH_2^b) ; 71,49 (CH_2^a) ; 58,74 (OMe).

**3-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)-2-(4-éthynylphényl)-4H-chromène-4-one
(6c)**



TMSA (720 μ L, 5,10 mmol) ; $(PPh_3)_2PdCl_2$ (18 mg, $2,5 \cdot 10^{-2}$ mmol) ; CuI (5 mg, $2,5 \cdot 10^{-2}$ mmol) ; **5c** (1070 mg, 2,55 mmol) (SiO_2 , pentane/éther diéthylique, 9 : 1 à 7 : 3). Le produit **6c** est obtenu sous forme d'un solide blanc (588 mg, 63%).

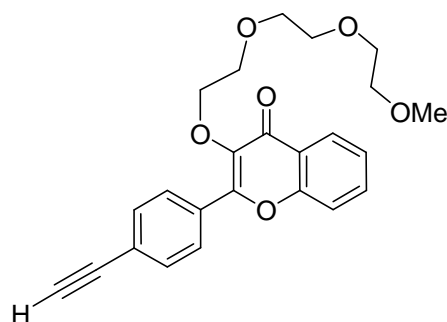
Spectrométrie de masse haute résolution $[M^+]$ pour $C_{22}H_{20}O_5$: m/z calculé 364,1311 ; mesuré 364,1313.

Analyse élémentaire pour $C_{22}H_{20}O_5$ calculée C, 72,51% ; H, 5,53% ; trouvée C, 72,29% ; H, 5,57%.

RMN 1H (300 MHz ; $CDCl_3$) : 8,26 (dd, 1H, $^3J = 6,1$ Hz, $^4J = 1,4$ Hz, H^5) ; 8,22 (d, 2H, $^3J = 8,6$ Hz, H^{ortho}) ; 7,70 (ddd, 1H, $^3J = 7,7$ Hz, $^3J = 8,2$ Hz, $^4J = 1,6$ Hz, H^7) ; 7,63 (d, 2H, $^3J = 8,5$ Hz, H^{meta}) ; 7,56 (d, 1H, $^3J = 8,3$ Hz, H^8) ; 7,42 (t, 1H, $^3J = 7,9$ Hz, H^6) ; 4,38 (t, 2H, $^3J = 9,0$ Hz, CH_2^a) ; 3,77 (t, 2H, $^3J = 9,0$ Hz, CH_2^b) ; 3,55 (m, 2H, CH_2^c) ; 3,48 (m, 2H, CH_2^d) ; 3,37 (s, 3H, OMe) ; 3,25 (s, 1H, $\equiv CH$).

RMN ^{13}C [1H] (75 MHz ; $CDCl_3$) : 175,08 (C^4) ; 155,17 (C^{10}) ; 154,50 (C^2) ; 140,71 (C^3) ; 133,59 (C^7) ; 132,02 (C^{meta}) ; 131,21 (C^{ipso}) ; 128,37 (C^{ortho}) ; 125,81 (C^5) ; 124,78 (C^6) ; 124,32 (C^{para}) ; 124,11 (C^9) ; 117,98 (C^8) ; 83,17 (C^{β}) ; 79,37 (C^{α}) ; 71,86 (CH_2^d) ; 71,47 (CH_2^a) ; 70,38 (CH_2^b) ; 70,31 (CH_2^c) ; 59,03 (OMe).

3-(2-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)éthoxy)-2-(4-éthynylphényl)-4H-chromène-4-one (6d)



$C_{24}H_{24}O_6$ (408,444)

TMSA (900 μ L, 6,27 mmol) ; $(PPh_3)_2PdCl_2$ (21 mg., 47.10^{-2} mmol) ; CuI (8,96 mg, 47.10^{-2} mmol) ; **5d** (1,45 g, 3,14 mmol) (SiO_2 , pentane/éther diéthylique, de 3 : 7 à 2 : 8). Le produit **6d** est obtenu sous forme d'un solide beige (1,08 g, 86%).

Spectrométrie de masse haute résolution $[M^+]$ pour $C_{24}H_{24}O_6$: m/z calculé 408,1573 ; mesuré 408,1569 et m/z pour $[M^+ - C_5H_{12}O_3]$ calculé 288,0786 ; mesuré 288,0793.

Analyse élémentaire pour $C_{24}H_{24}O_6$ calculée C, 70,57% ; H, 5,92%, trouvée C, 69,87% ; H, 5,97%.

RMN 1H (300 MHz ; $CDCl_3$) : 8,23 (d, 1H, $^3J = 8,3$ Hz, $^4J = 1,6$ Hz, H^5) ; 8,18 (d, 2H, $^3J = 8,6$ Hz, H^{ortho}) ; 7,68 (ddd, 1H, $^3J = 7,1$ Hz, $^3J = 8,6$ Hz, $^4J = 1,6$ Hz, H^7) ; 7,63 (d, 2H, $^3J = 8,6$ Hz, H^{meta}) ; 7,53 (d, 1H, $^3J = 8,2$ Hz, H^8) ; 7,39 (t, 1H, $^3J = 8,0$ Hz, H^6) ; 4,35 (m, 2H, CH_2^a) ; 3,74 (m, 2H, CH_2^b) ; 3,61 (m, 2H, CH_2) ; 3,56 (s, 4H, CH_2 et CH_2) ; 3,52 (m, 2H, CH_2) ; 3,37 (s, 3H, OMe) ; 3,24 (s, 1H, $\equiv CH$).

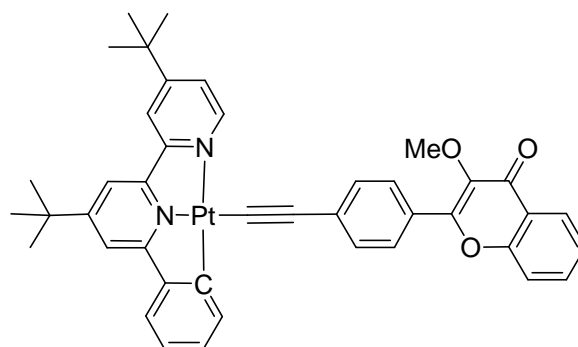
RMN ^{13}C [1H] (75 MHz ; $CDCl_3$) : 175,03 (C^4) ; 155,14 (C^{10}) ; 154,42 (C^2) ; 140,69 (C^3) ; 133,59 (C^7) ; 132,01 (C^{meta}) ; 131,18 (C^{ipso}) ; 128,72 (C^{ortho}) ; 125,77 (C^5) ; 124,71 (C^6) ; 124,31 (C^{para}) ; 124,08 (C^9) ; 117,97 (C^8) ; 83,15 (C^α) ; 79,48 (C^β) ; 71,91 (CH_2^b) ; 71,48 (CH_2^a) ; 70,56 (CH_2) ; 70,53 (CH_2) ; 70,39 (CH_2) ; 70,34 (CH_2) ; 59,02 (OMe).

Mode opératoire générale des complexes 7a-d

Méthode A : ($N^{\wedge}N^{\wedge}C\text{-}^t\text{Bu-pbpy}$)PtCl (1 éq.) et le composé **6** adéquat (2,5 éq.) sont mis en solution dans un mélange diisopropylamine/dichlorométhane (solvants anhydres, 1/1, 65 mL/mmol). Le mélange est dégazé plusieurs fois à température ambiante puis à basse température. De l'iodure de cuivre (I) (0,05 éq.) est ajouté et le mélange est mis au reflux pendant 48h. Après refroidissement à température ambiante, le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu est repris avec du dichlorométhane, filtré sur alumine avec du dichlorométhane/éther diéthylique (1:1). Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur gel de silice (dichlorométhane/éther diéthylique, de 10/0 à 7/3). Le solide d'aspect huileux obtenu est recristallisé durant une nuit au réfrigérateur dans un mélange dichlorométhane/éther diéthylique.

Méthode B : Dans un tube de Schlenk fermé, le composé **6** adéquat (1,2 éq.) est ajouté à une solution de NaOH (1,05 éq.) dans du méthanol (0,15 mL/mmol) soigneusement dégazé et le mélange est ensuite agité 30 min à 40°C. ($N^{\wedge}N^{\wedge}C\text{-}^t\text{Bu-pbpy}$)PtCl (1 éq.) en solution dans le dichlorométhane (2 mL) est ajouté et le milieu réactionnel est agité pendant 2 jours à 40°C. Le mélange est évaporé à sec puis le brut de réaction est repris avec un mélange Ether diéthylique/Dichlorométhane (16 μL /mmol) et filtré sur alumine. Après évaporation des solvants, le résidu est chromatographié sur gel de silice (dichlorométhane, 100% ; à dichlorométhane/éther, 90/10). Le solide d'aspect huileux obtenu est recristallisé durant une nuit au réfrigérateur dans un mélange dichlorométhane/éther diéthylique.

[C[^]N[^]N]Pt-C≡C-FLVOMe (7a)



$C_{42}H_{38}N_2O_3Pt$ (813,841)

Méthode A : **6a** (150 mg, 0,78 mmol), (*N*[^]*N*[^]*C*⁻^tBu-pbpy)PtCl (124 mg, 0,22 mmol), CuI (2 mg, 1,1.10⁻²mmol). **7a** (105 mg, 60%)

Méthode B : **6a** (37,2 mg, 0,145 mmol), (*N*[^]*N*[^]*C*⁻^tBu-pbpy)PtCl (70 mg, 0,122 mmol), NaOH (19,51 mg, 0,488 mmol). **7a** (63 mg, 62%).

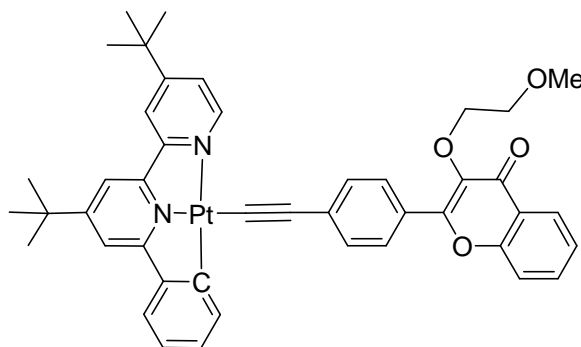
Spectrométrie de masse haute résolution [*M*⁺+Na] pour $C_{42}H_{38}N_2O_3PtNa$: *m/z* calculé 835,24069 ; mesuré 835,2401.

Analyse élémentaire pour $C_{42}H_{38}N_2O_3Pt$: calculée C, 61,98% ; H, 4,71% ; N, 3,44% ; trouvée C, 61,85% ; H, 4,71% ; N, 3,49%.

RMN ¹H (300 MHz ; CDCl₃) : 9,11 (dd, 1H, ³*J* = 5,7 Hz, ³*J*_{Pt-H} = 14,6 Hz, H^{6py}) ; 8,30 (dd, 1H, ³*J* = 8,0 Hz, ⁴*J* = 1,5 Hz, H⁵) ; 8,12 (d, 2H, ³*J* = 8,6 Hz, H^{ortho}) ; 7,96 (ddd, 1H, ³*J* = 7,4 Hz, ³*J*_{Pt-H} = 64,9 Hz, H^{6Ph}) ; 7,84 (d, 1H, ⁴*J* = 1,6 Hz, H^{3py}), 7,70 (m, 3H, H^{meta} et H⁷) ; 7,56 (m, 4H, H^{3py*}, H^{5py*}, H^{5py} et H⁸) ; 7,41 (m, 2H, H⁶ et H^{3Ph}) ; 7,19 (ddd, 1H, ³*J* = 8,0 Hz, ³*J* = 6,7 Hz, ⁴*J* = 1,3 Hz, H^{5Ph}) ; 7,09 (ddd, 1H, ³*J* = 8,0 Hz, ³*J* = 6,9 Hz, ⁴*J* = 1,2 Hz, H^{4Ph}) ; 3,95 (s, 3H, OMe) ; 1,48 (s, 9H, *t*-Bupy*) ; 1,46 (s, 9H, *t*-Bupy).

RMN ¹³C [¹H] (75 MHz ; CDCl₃) : 175,08 (C⁴) ; 165,14 (C^{6py*}) ; 163,62 (C^{4py*}) ; 163,62 (C^{4py}) ; 158,13 (C^{2py}) ; 156,04 (C²) ; 155,23 (C¹⁰) ; 154,43 (C^{2py*}) ; 151,55 (C^{6py}) ; 147,12 (C^{2Ph}) ; 142,20 (C^{1Ph}) ; 141,27 (C³) ; 138,52 (C^{6Ph}) ; 133,26 (C⁷) ; 131,85 (C^{para} et C^{meta}) ; 131,28 (C^{5Ph}) ; 128,28 (C^{ortho}) ; 126,86 (C^{ipso}) ; 125,76 (C⁵) ; 124,56 ; 124,50 ; 124,27 ; 124,18 (C^{5py}, C⁶, C^{3Ph}, C⁹) ; 123,61 (C^{4Ph}) ; 119,17 (C^{3py}) ; 118,00 (C⁸) ; 115,54 (C^{5py*}) ; 114,51 (C^{3py*}) ; 111,62 (C^α) ; 106,44 (C^β) ; 60,00 (OMe) ; 36,01 (C_{IV}^{*t*-Bupy*}) ; 35,74 (C_{IV}^{*t*-Bupy}) ; 30,58 (*t*-Bupy) ; 30,37 (*t*-Bupy*).

[C^{N^N}]Pt-C≡C-FLVOCH₂CH₂OMe (7b)



C₄₄H₄₂N₂O₄Pt (857,893)

Méthode A : 6b (250 mg, 0,78 mmol), (N^NC^tBu-pbpy)PtCl (179 mg, 0,31 mmol), CuI (2,97 mg, 15,61.10⁻³ mmol). **7b** (160 mg, 60%).

Méthode B : 6b (171 mg, 0,31 mmol), (N^NC^tBu-pbpy)PtCl (171 mg, 0,30 mmol), NaOH (12,49 mg, 0,31 mmol). **7b** (161 mg, 63%)

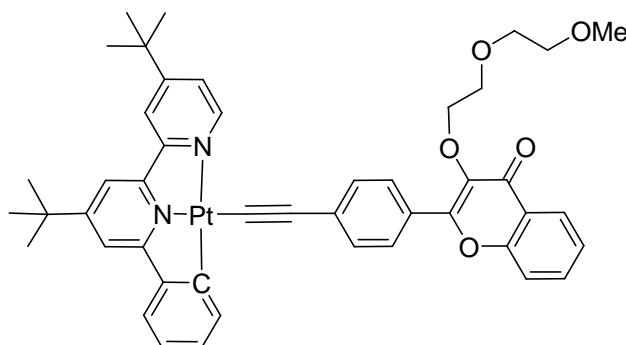
Spectrométrie de masse haute résolution [M+H]⁺ pour C₄₄H₄₂N₂O₄Pt : m/z calculé 857,28496, mesurée 857,2863.

Analyse élémentaire pour C₄₄H₄₂N₂O₄Pt : calculée C, 61,60% ; H, 4,93% ; N, 3,27% ; trouvée C, 61,26% ; H, 5,02% ; N, 3,23%.

RMN ¹H (500 MHz ; CDCl₃) 9,13 (d, 1H, ³J = 5,7 Hz, ³J_{Pt-H} = 12,3 Hz, H^{6py}) ; 8,28 (d, 1H, ³J = 8,0 Hz, H⁵) ; 8,18 (d, 2H, ³J = 8,0 Hz, H^{ortho}) ; 7,98 (dd, 1H, ³J = 7,4 Hz, ³J_{Pt-H} = 65,6 Hz, H^{6Ph}) ; 7,85 (s, 1H, H^{3py}), 7,69 (m, 3H, H^{meta} et H⁷) ; 7,59 (m, 4H, H^{3py*}, H^{5py*}, H^{5py} et H⁸) ; 7,42 (m, 2H, H⁶ et H^{3Ph}) ; 7,20 (t, 1H, ³J = 7,3 Hz, H^{5Ph}) ; 7,10 (t, 1H, ³J = 7,3 Hz, H^{4Ph}) ; 4,32 (m, 2H, CH₂^a) ; 3,72 (m, 2H, CH₂^b) ; 3,36 (s, 3H, OMe) ; 1,49 (s, 9H, *t*-Bupy*) ; 1,47 (s, 9H, *t*-Bupy).

RMN ¹³C [¹H] (75 MHz ; CDCl₃) : 174,98 (C⁴) ; 165,18 (C^{6py*}) ; 163,64 (C^{4py*}) ; 163,58 (C^{4py}) ; 158,12 (C^{2py}) ; 156,19 (C²) ; 155,42 (C¹⁰) ; 154,41 (C^{2py*}) ; 151,56 (C^{6py}) ; 147,10 (C^{2Ph}) ; 142,19 (C^{1Ph}) ; 140,22 (C³) ; 138,55 (C^{6Ph}) ; 133,22 (C⁷) ; 131,93 (C^{para}) ; 131,70 (C^{meta}) ; 131,32 (C^{5Ph}) ; 128,37 (C^{ortho}) ; 126,92 (C^{ipso}) ; 125,72 (C⁵) ; 124,60 (C^{5py}) ; 124,48 (C⁶) ; 124,22 (C^{3Ph}) ; 124,19 (C⁹) ; 123,62 (C^{4Ph}) ; 119,15 (C^{3py}) ; 117,99 (C⁸) ; 115,54 (C^{5py*}) ; 114,49 (C^{3py*}) ; 111,15 (C^α) ; 106,59 (C^β) ; 71,81 (CH₂^b) ; 71,27 (CH₂^a) ; 58,80 (OMe) ; 36,00 (C_{IV}^{*t*-Bupy*}) ; 35,73 (C_{IV}^{*t*-Bupy}) ; 30,57 (*t*-Bupy) ; 30,56 (*t*-Bupy*).

[C^{^N^N}]Pt-C≡C-FLVO(CH₂CH₂O)₂Me (7c)



C₄₆H₄₆N₂O₅Pt (901,946)

Méthode A : **6c** (284 mg, 0,78 mmol), (N^{^N^C}-^tBu-pbpy)PtCl (179 mg, 0,31 mmol), CuI (2,97 mg, 15,61mmol). **7c** (204 mg, 66%).

Méthode B : **6c** (100 mg, 0,27 mmol), (N^{^N^C}-^tBu-pbpy)PtCl (131 mg, 0,23 mmol), NaOH (9,6 mg, 0,24 mmol). **7b** (142 mg, 65%).

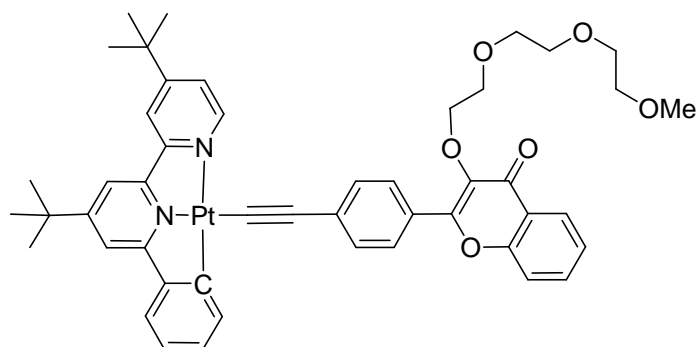
Spectrométrie de masse haute résolution [M⁺] pour C₄₆H₄₆N₂O₅Pt : m/z calculé 901,31118 ; mesuré 901,3109.

Analyse élémentaire pour C₄₆H₄₆N₂O₅Pt : calculée C, 61,26% ; H, 5,14% ; N, 3,11% ; trouvée C, 61,55% ; H, 5,49% ; N, 3,33%.

RMN ¹H (500 MHz ; CDCl₃) : 9,11 (dd, 1H, ³J = 5,7 Hz, ⁴J = 0,3 Hz, H^{6py}) ; 8,25 (dd, 1H, ³J = 8,1 Hz, ⁴J = 1,4 Hz, H⁵) ; 8,16 (d, 2H, ³J = 8 Hz, H^{ortho}) ; 7,97 (dd, 1H, ³J = 7,5 Hz, ⁴J = 1Hz, H^{6Ph}) ; 7,83 (d, 1H, ⁴J = 1,7 Hz, H^{3py}), 7,67 (m, 3H, H^{meta} et H⁷) ; 7,56 (m, 4H, H^{3py*}, H^{5py*}, H^{5py} et H⁸) ; 7,42 (dd, 1H, ³J = 7,7 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, H^{3Ph}), 7,39 (ddd, 1H, ³J = 8,1 Hz, ³J = 6,9 Hz, ⁴J = 1,3 Hz, H⁶) ; 7,17 (ddd, 1H, ³J = 8,1 Hz, ³J = 6,7 Hz, ⁴J = 1,4 Hz, H^{5Ph}) ; 7,08 (ddd, 1H, ³J = 8,1 Hz, ³J = 6,9 Hz, ⁴J = 1,3 Hz, H^{4Ph}) ; 4,34 (m, 2H, CH₂^a) ; 3,79 (m, 2H, CH₂^b) ; 3,58 (m, 2H, CH₂^c) ; 3,51 (m, 2H, CH₂^d) ; 3,38 (s, 3H, OMe) ; 1,46 (s, 9H, *t*-Bupy*) ; 1,44 (s, 9H, *t*-Bupy).

RMN ¹³C [¹H] (75 MHz ; CDCl₃) : 175,01 (C⁴) ; 165,19 (C^{6py*}) ; 163,67 (C^{4py*}) ; 163,62 (C^{4py}) ; 158,13 (C^{2py}) ; 156,13 (C²) ; 155,20 (C¹⁰) ; 154,41 (C^{2py*}) ; 151,54 (C^{6py}) ; 147,12 (C^{2Ph}) ; 142,17 (C^{1Ph}) ; 140,13 (C³) ; 138,53 (C^{6Ph}) ; 133,21 (C⁷) ; 131,92 (C^{para}) ; 131,66 (C^{meta}) ; 131,30 (C^{5Ph}) ; 128,42 (C^{ortho}) ; 126,97 (C^{ipso}) ; 125,70 (C⁵) ; 124,60 (C^{5py}) ; 124,47 (C⁶) ; 124,20 (C^{3Ph} et C⁹) ; 123,64 (C^{4Ph}) ; 119,16 (C^{3py}) ; 117,97 (C⁸) ; 115,55 (C^{5py*}) ; 114,50 (C^{3py*}) ; 111,13 (C^α) ; 106,58 (C^β) ; 71,95 (CH₂^d) ; 71,33 (CH₂^a) ; 70,46 (CH₂^b) ; 70,35 (CH₂^c) ; 59,10 (OMe) ; 36,00 (C_{IV} ^{*t*-Bupy*}) ; 35,73 (C_{IV} ^{*t*-Bupy}) ; 30,56 (*t*-Bupy) ; 30,35 (*t*-Bupy*).

[C^NN]Pt-C≡C-FLVO(CH₂CH₂O)₃Me (7d)



C₄₈H₅₀N₂O₆Pt (945,998)

Méthode A : **6e** (356 mg, 0,87 mmol), (*N*[^]*N*[^]*C*^{-t}Bu-pbpy)PtCl (200 mg, 0,35 mmol), CuI (3 mg, 1,75.10⁻² mmol). **7d** (217 mg, 66%).

Spectrométrie de masse haute résolution $[M+Na]^+$ pour $[C_{48}H_{50}N_2NaO_6Pt+Na]$: m/z calculé 967,3193 ; mesuré 967,3214.

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_6\text{Pt}$: calculée C, 60,94%, H, 5,33%, N, 2,96%, trouvée C, 61,00%, H, 5,46%, N, 2,90%.

RMN ^1H (500 MHz ; CDCl_3) : 9,14 (d, 1H, $^3J = 5,7$ Hz, $\text{H}^{6\text{py}}$) ; 8,25 (dd, 1H, $^3J = 8,6$ Hz, $^4J = 1,1$ Hz, H^5) ; 8,15 (d, 2H, $^3J = 8,6$ Hz, H^{ortho}) ; 7,99 (dd, 1H, $J_{\text{H-H}} = 6,8$ Hz, $J_{\text{Pt-H}} = 63,9$ Hz, $\text{H}^{6\text{Ph}}$) ; 7,84 (d, 1H, $^4J = 1,2$ Hz, $\text{H}^{3\text{py}}$) ; 7,67 (m, 3H, H^{meta} et H^7) ; 7,61 (s, 1H, $\text{H}^{5\text{py}*}$) ; 7,57 (m, 3H, H^8 , $\text{H}^{3\text{py}*}$, $\text{H}^{5\text{py}}$) ; 7,44 (d, 1H, $^3J = 7,2$ Hz, $\text{H}^{3\text{Ph}}$) ; 7,39 (ddd, 1H, $^3J = 7,2$ Hz, $^3J = 8$ Hz, $^4J = 0,8$ Hz, H^6) ; 7,20 (ddd, 1H, $^3J = 6,3$ Hz, $^3J = 7,3$ Hz, $^4J = 1$ Hz, $\text{H}^{5\text{Ph}}$) ; 7,09 (ddd, $^3J = 8,5$ Hz, $^3J = 7,3$ Hz, $^4J = 1,2$ Hz, $\text{H}^{4\text{Ph}}$) ; 4,33 (m, 2H, CH_2^{a}) ; 3,78 (m, 2H, CH_2^{b}) ; 3,63 (m, 6H, CH_2^{e} , CH_2^{c} et CH_2^{d}) ; 3,53 (m, 2H, CH_2^{f}) ; 3,34 (s, 3H, OMe) ; 1,47 (s, 9H, *t*-Bupy*) ; 1,45 (s, 9H, *t*-Bupy).

RMN ^{13}C [^1H] (75 MHz ; CDCl_3) : 174,99 (C^4) ; 165,27 (C^{6py^*}) ; 163,73 (C^{4py^*}) ; 163,68 ($\text{C}^{4\text{py}}$) ; 158,11 ($\text{C}^{2\text{py}}$) ; 156,08 (C^2) ; 155,20 (C^{10}) ; 154,40 (C^{2py^*}) ; 151,58 ($\text{C}^{6\text{py}}$) ; 147,09 ($\text{C}^{2\text{Ph}}$) ; 142,13 ($\text{C}^{1\text{Ph}}$) ; 140,15 (C^3) ; 138,57 ($\text{C}^{6\text{Ph}}$) ; 133,19 (C^7) ; 131,88 (C^{para}) ; 131,66 (C^{meta}) ; 131,39 ($\text{C}^{5\text{Ph}}$) ; 128,40 (C^{ortho}) ; 126,99 (C^{ipso}) ; 125,71 (C^5) ; 124,67 ($\text{C}^{5\text{py}}$) ; 124,46 (C^6) ; 124,21 (C^9 et $\text{C}^{3\text{Ph}}$) ; 123,69 ($\text{C}^{4\text{Ph}}$) ; 119,13 ($\text{C}^{3\text{py}}$) ; 117,97 (C^8) ; 115,57 (C^{5py^*}) ; 114,44 (C^{3py^*}) ; 110,97 (C^α) ; 106,63 (C^β) ; 71,92 (CH_2^{f}) ; 71,35 (CH_2^{a}) ; 70,62 (CH_2^{e}) ; 70,56 (CH_2^{d}) ; 70,49 (CH_2^{c}) ; 70,44 (CH_2^{b}) ; 59,01 (OMe) ; 36,01 ($\text{C}_{\text{IV}}^{t\text{-Bupy}^*}$) ; 35,75 ($\text{C}_{\text{IV}}^{t\text{-Bupy}}$) ; 30,57 ($t\text{-Bupy}$) ; 30,36 ($t\text{-Bupy}^*$).

CHAPITRE V :
Synthèse et caractérisation d'un complexe de platine
cyclométallé binucléaire à ligand ponté
bis(éthynylflavone). Interactions intramoléculaires et
complexation de cations.

1. introduction.

Il a été montré que le complexe binucléaire de platine à ligand terpyridine ponté par une chaîne polyéthylène glycol et ligand éthnylphényle que des interactions Pt--Pt et π -- π pouvaient être contrôlées par la température (Figure 1).¹ Ces interactions métal-métal sont rendues possibles par la planéité des complexes de platine à ligand polypyridine et acétylure. Elles conduisent à l'éclatement des orbitales moléculaires ($2d_{z^2} \rightarrow d\sigma$ et $d\sigma^*$), permettant de nouvelles transitions de plus basses énergies (Figure 1), et tout particulièrement le transfert de charge métal-métal-ligand (MMLCT). En spectrométrie d'absorption, la formation des interactions se traduit par l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption entre 400 nm et 700 nm (MMLCT, $d\sigma^* \rightarrow d\pi^*$) qui peut être accompagnée par une diminution en intensité de la bande d'absorption MLCT.¹⁻⁴ En spectrométrie d'émission, l'irradiation dans la nouvelle bande d'absorption peut conduire à une émission dans le proche infrarouge (600-1000 nm) attribuée à l'état triplet $^3\text{MMLCT}$.¹⁻⁴

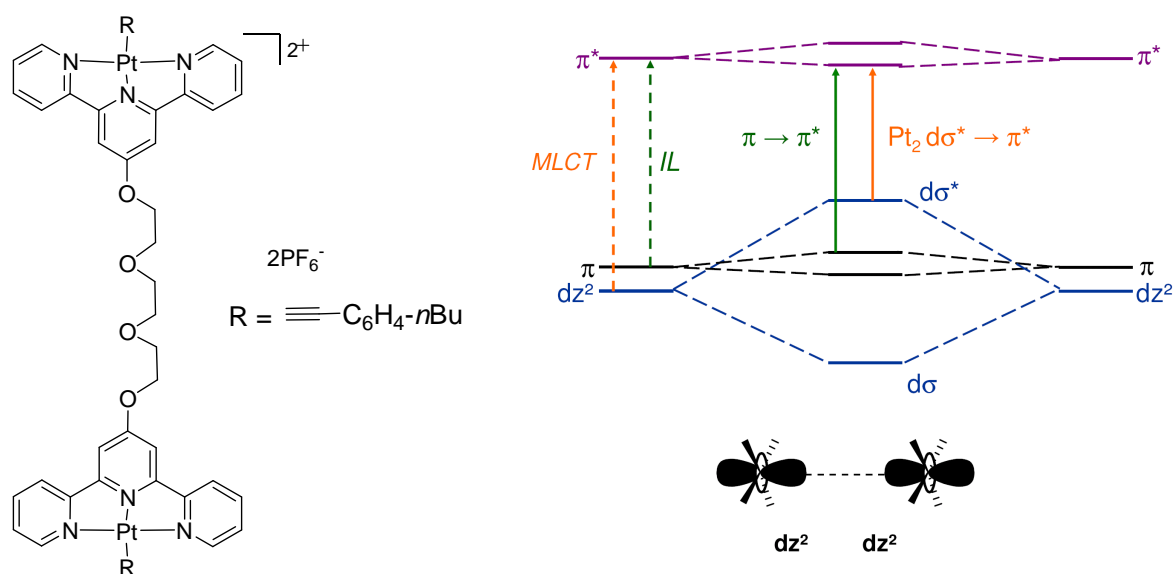


Figure 1 : Gauche : complexe ayant de interactions intramoléculaires Pt-Pt contrôlées par la température ; Droite : diagramme simplifié des orbitales moléculaires frontières consécutives à une interaction entre deux d_{z^2} .

Pour la conception d'un complexe binucléaire nous nous sommes inspirés d'un complexe d'or où les interactions Au--Au étaient induites par la coordination du magnésium (II),⁵ nous avons envisagé un complexe bimétallique de platine de telle manière que les centres métalliques puissent être en interaction, l'ensemble générant ainsi le chromophore de la sonde moléculaire. Le récepteur doit être tel que la coordination d'un substrat (e.g. cations métalliques) doit provoquer des changements dans la conformation du complexe de façon à casser les interactions métal-métal existantes (Figure 2).

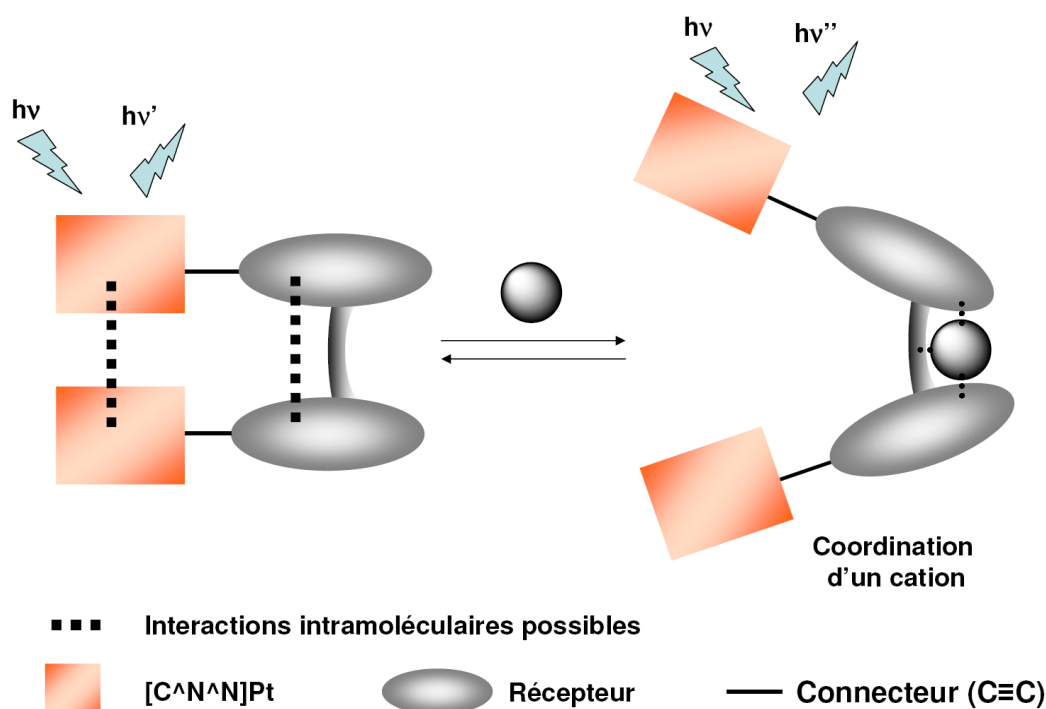


Figure 2 : Contrôle des interactions intramoléculaires par la coordination d'un cation.

Dans le chapitre précédent nous avons montré que les complexes de platine cyclométallés à ligand éthylnylflavonoïde sont de bons modèles de sonde moléculaire pour la détection de cations, notamment de plomb (II), et présentent des propriétés luminescentes intéressantes. Nous avons entrepris la synthèse d'un complexe binucléaire de platine cyclométallé à ligand bis(éthylnylflavonole) **11** et le composé mononucléaire **9** correspondant, possédant deux fragments flavonoïdes (Schéma 1). La synthèse de ces complexes ainsi que celles des ligands sera présentée dans une première partie. Dans une seconde partie, nous étudierons les propriétés photophysiques des ces complexes et nous les comparons à celles du complexe **A** étudié précédemment (Chap. IV). Nous étudierons par spectrométrie UV-visible et de luminescence l'influence de la coordination d'un cation sur ces propriétés photophysiques.

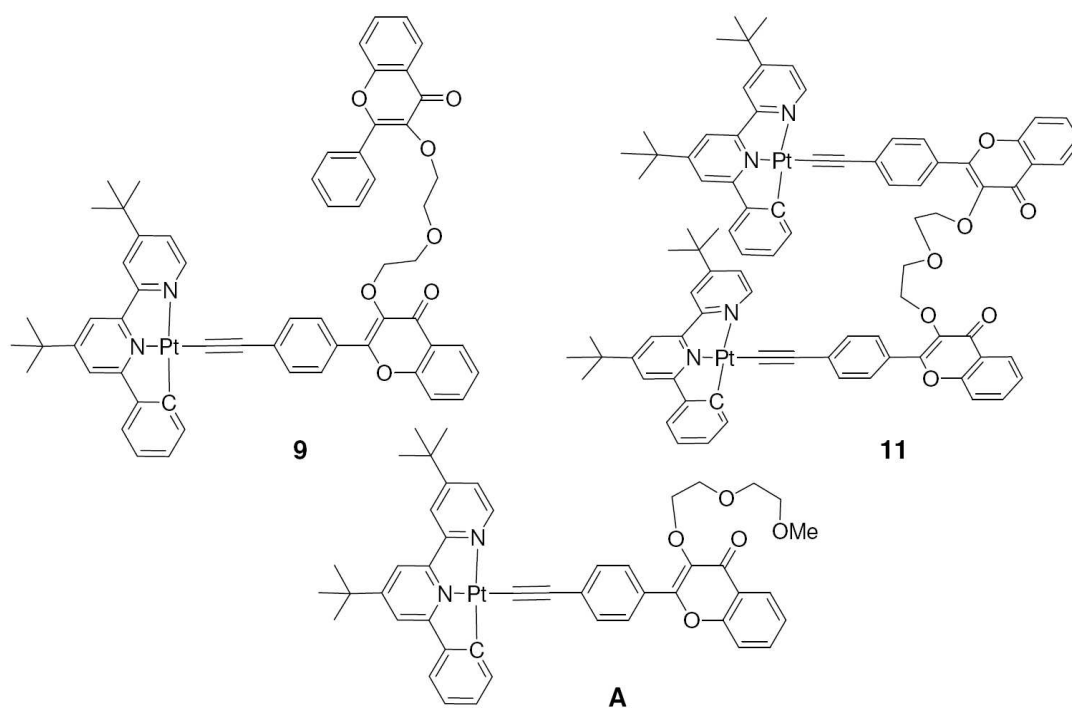


Schéma 1 : Complexes 9, 11 et A.

2. Synthèse et caractérisation du complexe mononucléaire **9** et du complexe binucléaire **11**.

Compte tenu des résultats obtenus dans le chapitre IV, nous avons choisi de synthétiser le complexe binucléaire **11** et le composé modèle **9** (Schéma 2) afin de savoir : (i) si des interactions Pt--Pt intramoléculaires pouvaient exister au sein du complexe **11**. (ii) si ces interactions pouvaient être contrôlées par la coordination d'un cation. Les complexes de platine cyclométallé à ligand éthynylflavonoïdes ont des propriétés optiques et de coordination qui se sont révélés tout à fait intéressantes. Les flavonoïdes sont facilement modifiables par l'alkylation de l'atome d'oxygène ³O (Schéma 2) et les composés **11** et **9** sont facilement accessibles. Les alcynes vrais **8** et **10**, précurseurs des complexes **9** et **11**, peuvent être facilement obtenus par réaction avec le dibromure d'alkyle **7**. Ce dernier a été choisi afin de conférer au complexe assez de souplesse pour permettre aux deux centres métalliques (**11**) d'entrer en interaction. De plus, nous avons vu dans le chapitre précédent que l'oxygène ³O ne participait pas à la coordination des cations, ainsi nous pensons avoir une bonne sélectivité avec seulement trois oxygènes (deux carbonyles et oxygène central du pont éther) pour la complexation de cations.

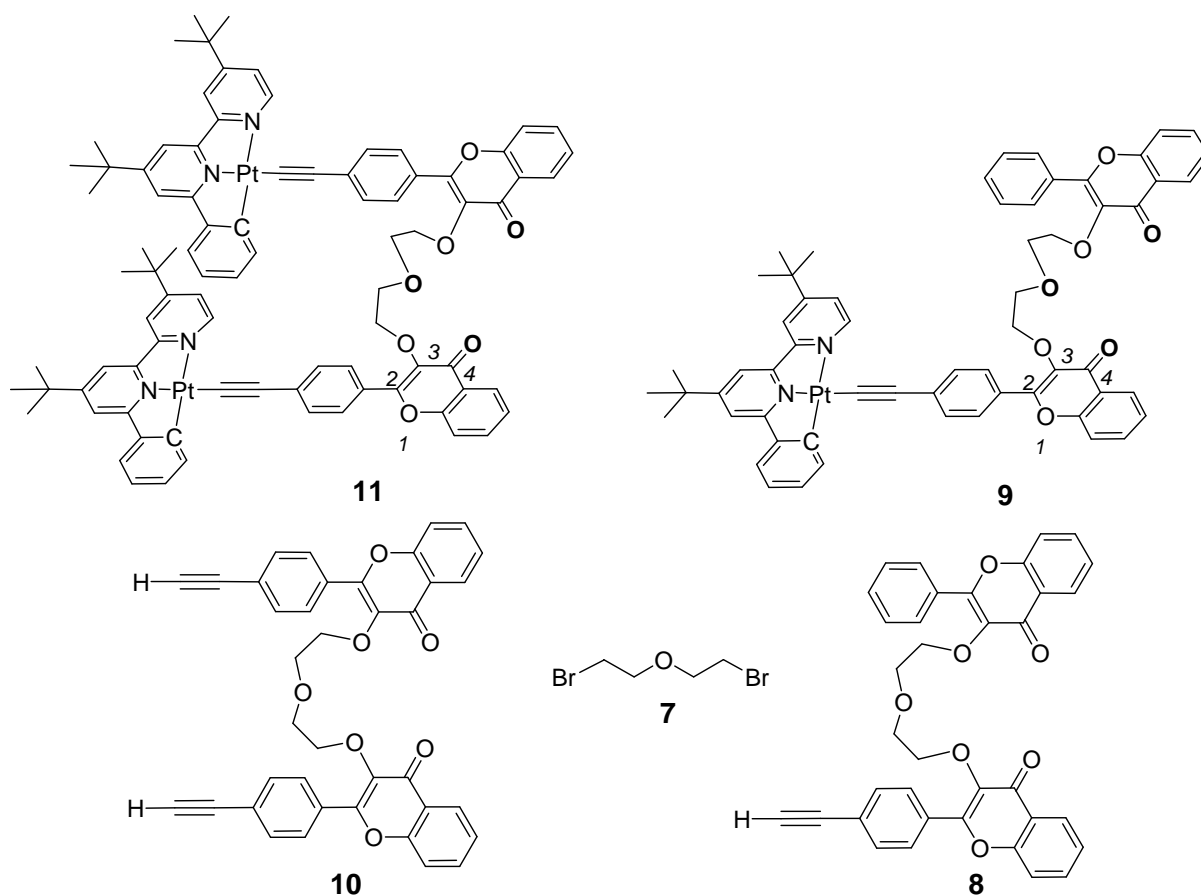


Schéma 2 Composés clés rencontrés au cours de ce chapitre.

2.1. Synthèse des ligands acétyléniques 8 et 10.

La synthèse du composé *p*-éthynylflavonol **3** et les mécanismes des réactions impliquées ont été décrits dans le chapitre IV.

2.1.2. Synthèse du composé 8.

La 3-hydroxychalcone **4** est obtenue par la réaction de Claisen-Schmidt (Schéma 3).^{6,7} La 2'-hydroxyacétophénone et le benzaldéhyde sont additionnés à une solution de dihydroxyde de baryum dans le méthanol. Après une nuit au reflux du solvant, le mélange est acidifié, un précipité apparaît et le mélange est filtré. Des lavages du solide obtenu permettent d'obtenir la chalcone **4** sous la forme d'une poudre jaune (55 %).

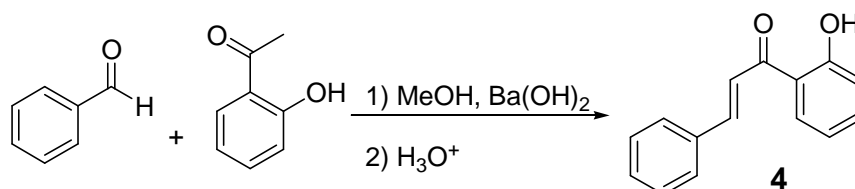


Schéma 3 : Synthèse de la 3-hydroxychalcone **4**.

La 3-hydroxyflavone (flavonol ou FLVOH) **5** est obtenue par la réaction de Algar-Flynn-Oyamada (Schéma 4).^{6,8,9} Le composé **4** est mis en solution dans un mélange diméthylsulfoxyde / eau maintenu entre 0°C et 10°C et du peroxyde d'hydrogène est additionné soigneusement. Après hydrolyse et purification par recristallisation la 3-hydroxyflavone est obtenue sous forme d'une poudre jaune avec des rendements variants de 20 % à 50 %.

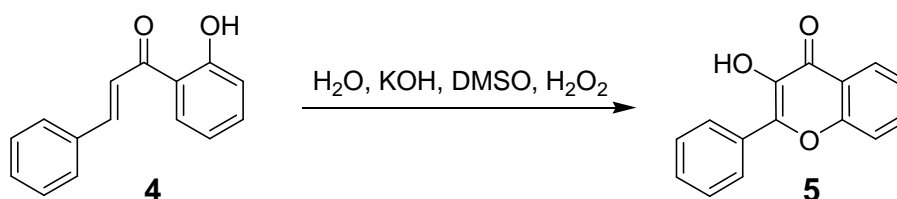
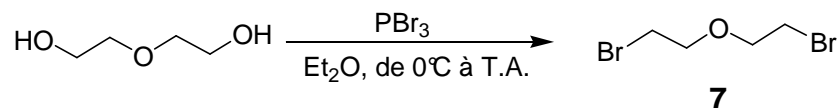
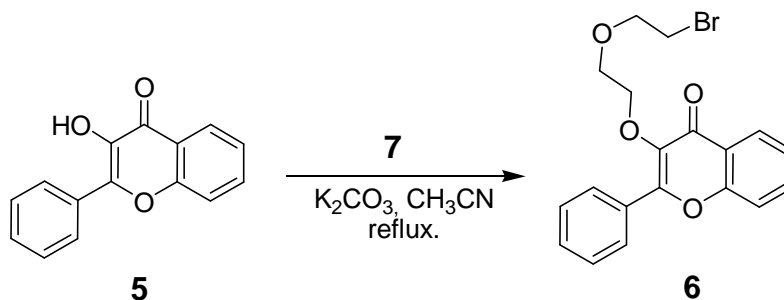


Schéma 4 : Synthèse de la 3-hydroxyflavone **5**.

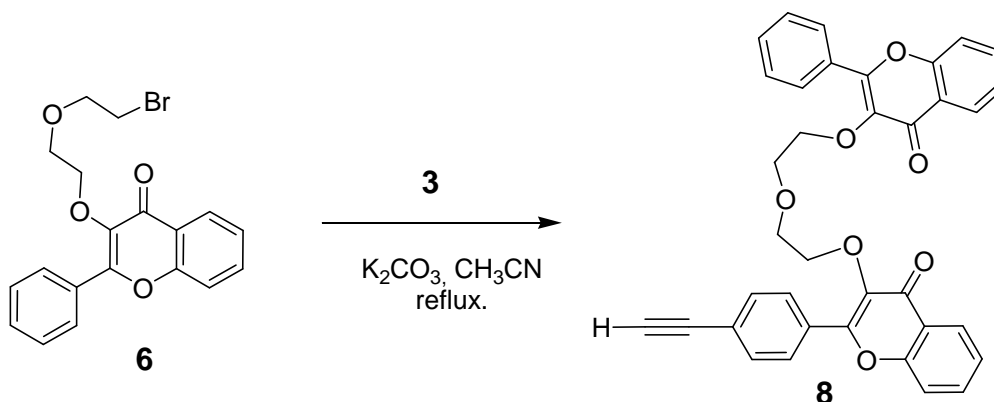
Le bis(2-bromoéthyl)éther **7** a été obtenu par action de la tribromophosphine sur le diéthylène glycol (Schéma 5).¹⁰ Le diéthylène glycol est mis en solution dans de l'éther diéthylique anhydre à 0°C et la tribromophosphine est ajoutée délicatement. Après hydrolyse et évaporation du solvant, le composé **7** est obtenu sous la forme d'un liquide incolore et translucide (49 %).

Schéma 5 : Synthèse du bis(2-bromoéthyl)éther **7**.

Un léger excès de **7**, en solution dans l'acétonitrile distillé, est ajouté au goutte à goutte au composé **5** en solution dans l'acétonitrile anhydre et à un large excès de carbonate de potassium en suspension (Schéma 6). Après une nuit au reflux du solvant et évaporation du solvant, une chromatographie sur gel de silice permet d'obtenir le composé **6** sous la forme d'un solide blanchâtre (40 %, réaction non optimisée).

Schéma 6 : Synthèse du composé **6**.

Le composé **8** (Schéma 7) est synthétisé dans les mêmes conditions qui précèdent et est obtenu sous la forme d'une huile translucide légèrement jaune (50 %, réaction non optimisée).

Schéma 7 : Synthèse du composé **8**.

2.1.1. Synthèse du composé 10.

Le composé bisflavonol **10** est obtenu par la réaction de deux équivalents du composé **3** avec le composé **7** (Schéma 8). Ce dernier, en solution dans de l'acétonitrile distillé, est ajouté au goutte à goutte au composé **3** en solution dans l'acétonitrile distillé en léger excès et d'un large excès de carbonate de potassium en suspension. Après conversion complète et évaporation du solvant, une chromatographie sur gel de silice permet d'obtenir le composé désiré **10** sous la forme d'une poudre blanchâtre (70 %).

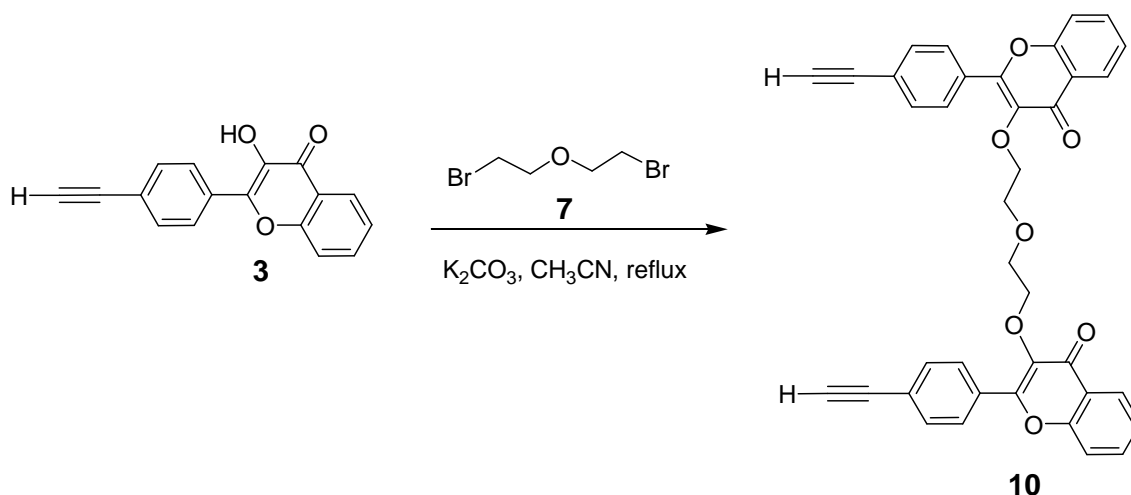


Schéma 8 : Synthèse du composé 10.

Le produit **10** est facilement identifiable en spectroscopie RMN ^1H , il présente un seul jeu de signaux du fait de la symétrie de la molécule. En particulier, le spectre présente un singulet à 3,13 ppm correspondant aux déplacements chimiques des protons des deux alcynes vrais.

2.2. Synthèse et caractérisation des complexes **9** et **11**.

2.2.1. Synthèse.

Pour le couplage entre les composés **8** et **10** et le complexe de platine $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]PtCl$, nous avons choisi un mélange MeONa/MeOH.

Le composé **8** a été mis en solution dans un mélange méthanolate de sodium/méthanol à 40°C, puis le complexe $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]PtCl$ a été ajouté (Schéma 9). Après 12h à 40°C, le mélange réactionnel est hydrolysé et la phase aqueuse extraite au dichlorométhane. Après évaporation des solvants, une chromatographie sur gel de silice permet d'obtenir le complexe **9** sous la forme d'une poudre orange.

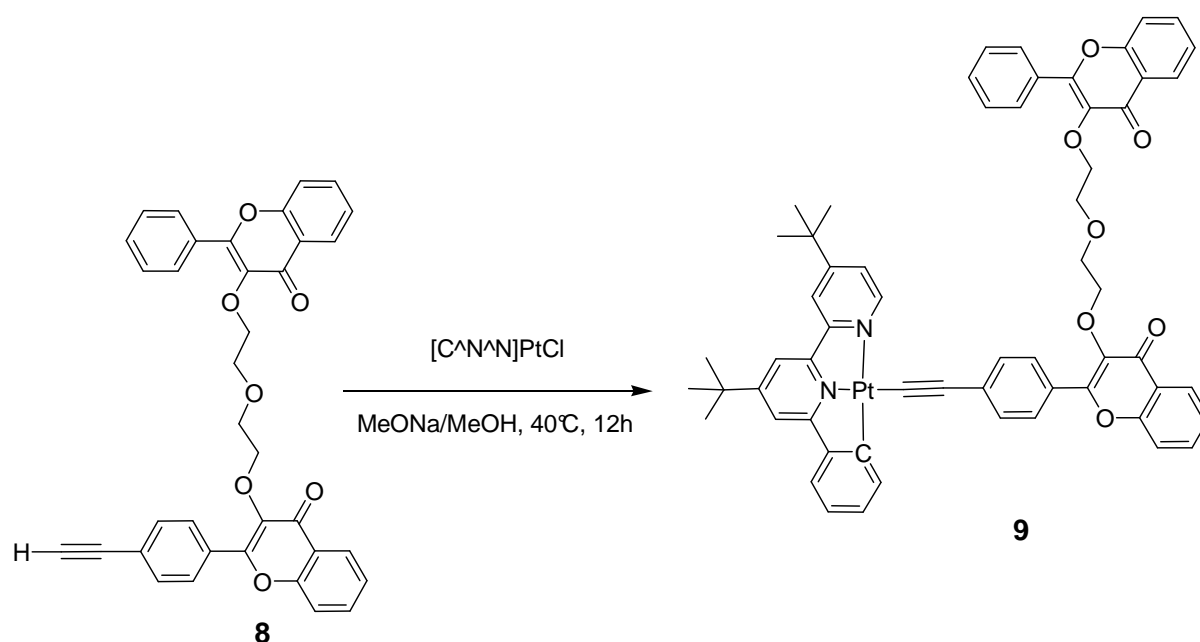
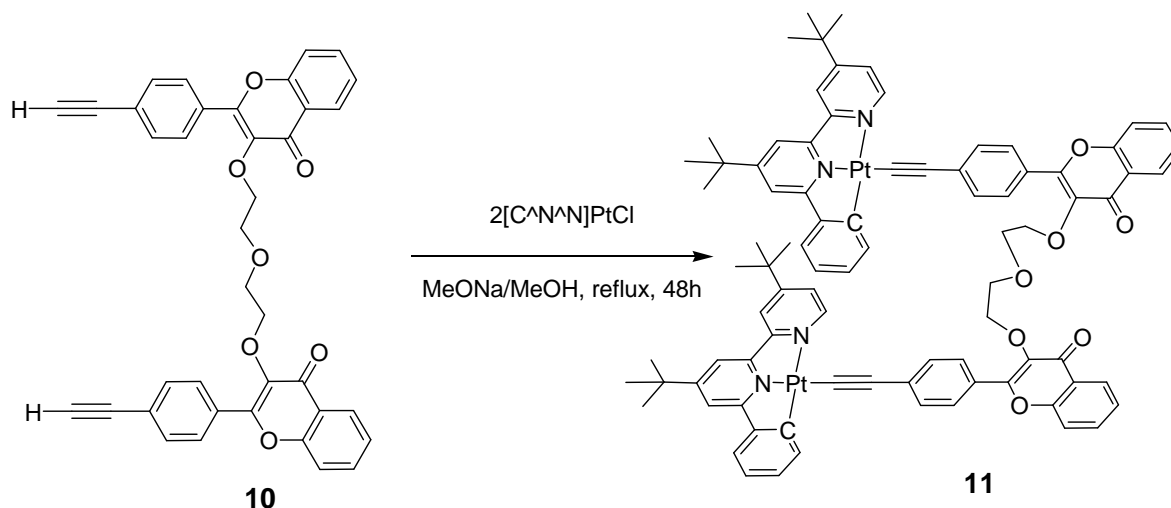


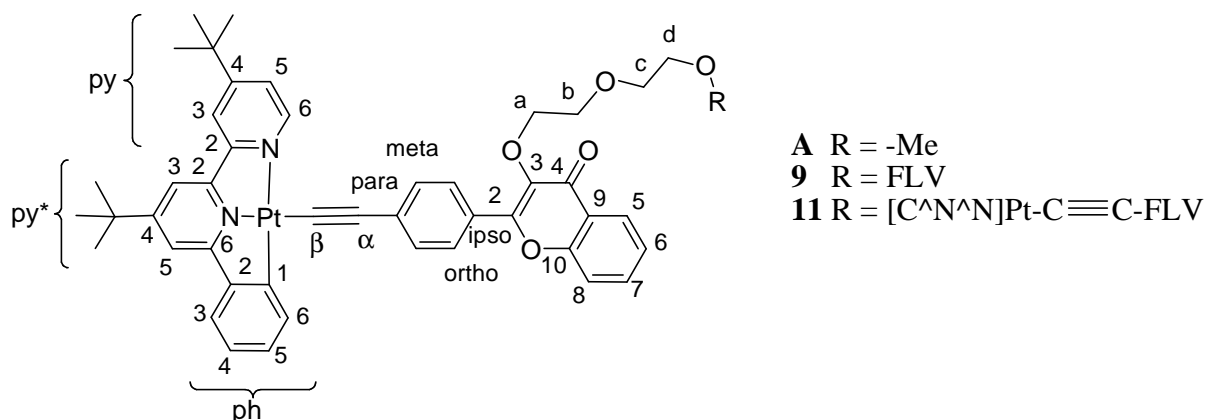
Schéma 9 : Synthèse du complexe **9**.

La faible solubilité du produit **10** dans le méthanol, nous a forcé à durcir les conditions opératoires par rapport à celles utilisées pour l'obtention du complexe **9**. Nous avons mis le milieu au reflux du méthanol durant 48h. Le produit **10** est mis en solution dans un mélange méthanolate de sodium/méthanol à 40°C, puis le complexe $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]PtCl$ est ajouté. Après deux jours au reflux du solvant, le milieu est hydrolysé et la phase aqueuse est extraite au dichlorométhane. Une chromatographie sur gel de silice permet d'obtenir le produit **11** sous la forme d'une poudre orange (54 %, réaction non optimisée).

Schéma 10 : Synthèse du complexe **11**.

2.2.2. Caractérisation de complexes **9** et **11**.

Les complexes **9** et **11** ont été caractérisés par analyse élémentaire, spectrométrie de masse haute résolution et par spectroscopie RMN 1H et ^{13}C . Il est attendu que le complexe **9** ait un spectre RMN proche du complexe **A**, étudié au cours du chapitre précédent, qui présente le même nombre d'atome d'oxygène dans le pont polyéther (Schéma 11).

Schéma 11 : Complexes **A**, **9** et **11**.

En comparant les spectres RMN ^1H des complexes **A** (cf. chapitre IV) et **9** (Figure 3), nous constatons que la principale différence est le nombre de signaux qui sont plus nombreux pour le complexe **9**. Ceci est attendu du fait de l'asymétrie du complexe **9** qui présente un flavonol lié au platine et un autre « libre ». Par conséquent, les deux parties flavonoïdes sont non équivalentes et les déplacements chimiques sont différents.

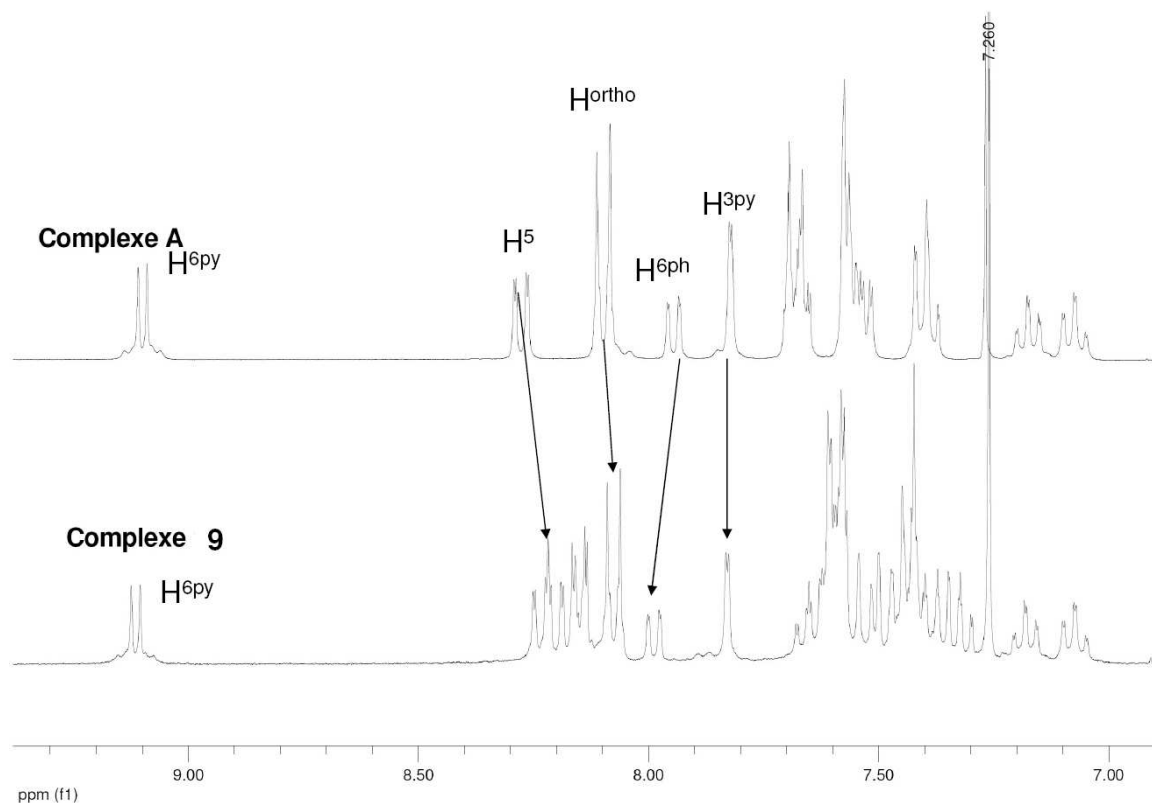


Figure 3 : Extraits des spectres RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) des complexes **9 et **A** mise en évidence du faible déplacement des signaux H^5 , H^{ortho} , H^{6ph} et H^{3py} entre les complexes **A** et **9**.**

Le spectre RMN ^1H (Schéma 11) du complexe **11** ne présente pas de dédoublement de signaux, il existe donc une symétrie dans le complexe. En comparant les spectres RMN ^1H des complexes **11** et **A**, il est visible que de nombreux signaux sont différents de plusieurs dixièmes de ppm par rapport à leurs analogues dans le complexe **A**. Ces différences significatives sont observées principalement pour les protons du ligands cyclométallé, par exemple : H^{6py} (+ 0,2 ppm), H^{3py} (- 0,3 ppm), H^{3py^*} (- 0,4 ppm) et H^{5py^*} (- 0,3 ppm). De telles différences, qui ne sont pas observées dans le cas du complexe **9**, sont assez inattendues. Elles ne touchent que les signaux des protons du ligand phénylbipyridine et ainsi que les hydrogènes aliphatiques du pont polyéther. Le blindage massif des protons du ligand phénylbipyridine du complexe **11** suggère la présence de noyaux aromatiques proches qui pourraient être ceux du deuxième ligand phénylbipyridine.

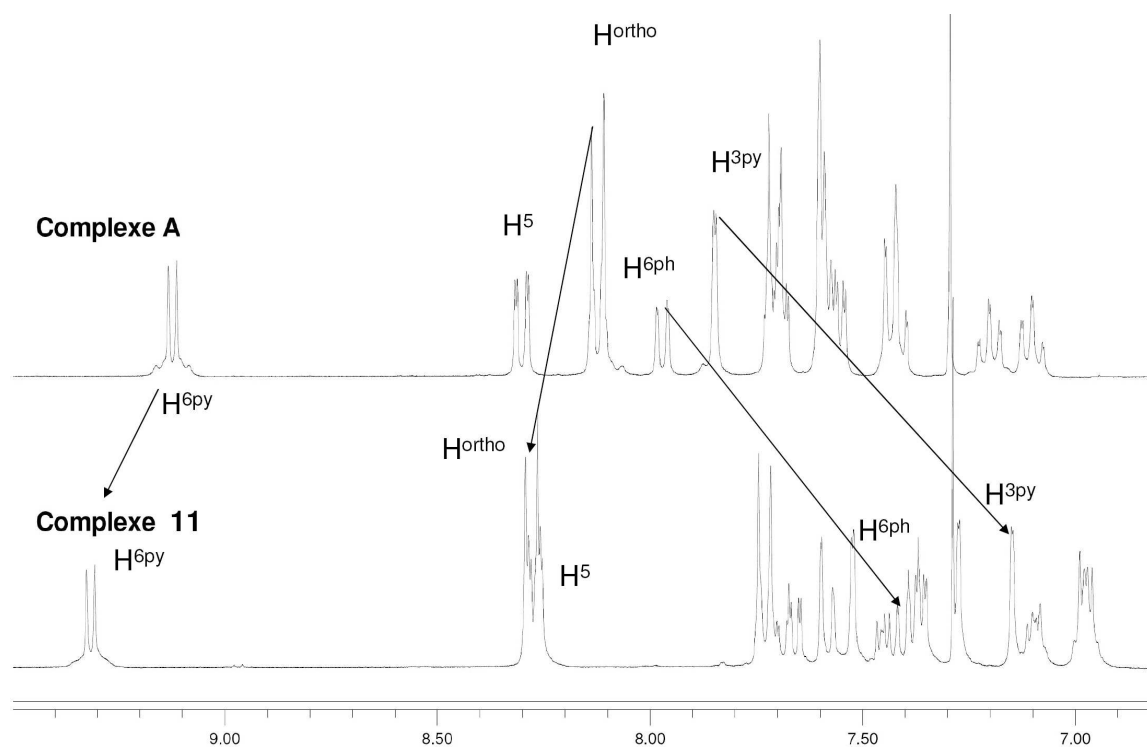


Figure 4 : Extraits des spectres RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) des complexes 11 et A ; mise en évidence du déplacement des signaux $\text{H}^{6\text{py}}$, H^{ortho} , $\text{H}^{6\text{ph}}$ et $\text{H}^{3\text{py}}$ entre les complexes A et 11.

3. Propriétés photophysiques des complexes **9** et **11**.

3.1. Spectres d'absorption.

Les spectres d'absorption des complexes **11** et **9** et du précurseur organique **8** ont été réalisés dans l'acétonitrile et à température ambiante (Figure 5 et Tableau 1). Le composé organique **8** montre deux bandes d'absorption intenses très proches dans l'UV, à 300 nm ($38\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et 345 nm ($31\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Ces différentes bandes d'absorption sont attribuées aux transitions intraligands (IL, $\pi \rightarrow \pi^*$).

Le spectre du complexe **9** a une allure similaire au spectre d'absorption du complexe **A**, avec un léger déplacement vers le rouge d'une dizaine de nanomètre. Le complexe **9** présente plusieurs bandes d'absorption intenses dans l'UV, à 285 nm ($42\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), à 330 nm ($38\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et à 375 nm ($39\,100\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). De plus, il y a une bande d'absorption moins intense dans le visible à 435 nm ($13\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Les bandes d'absorption dans l'UV sont attribuées aux transitions intraligands des ligands phénylbipyridine et flavone (IL, $\pi \rightarrow \pi^*$). La bande d'absorption de basse énergie est attribuée aux transferts de charge du métal vers le ligand phénylbipyridine (MLCT, $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]$) et interligand (L'LCT, $\pi(\text{C}\equiv\text{C}) \rightarrow \pi^*[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]$), par analogie avec les résultats du chapitre IV.

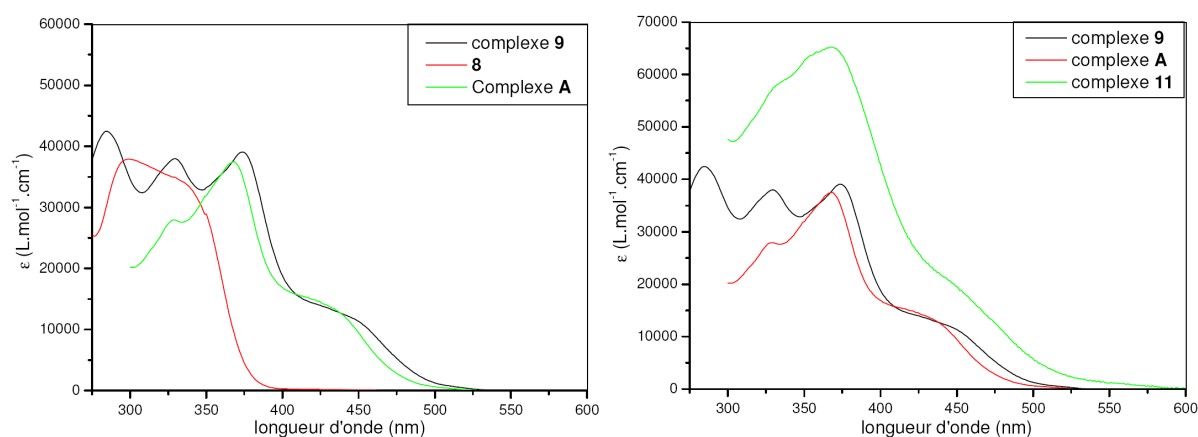


Figure 5 : Gauche : spectre d'absorption des complexes **9** et **A** et du composé **8** (CH_3CN , 298 K) ; Droite : spectres d'absorption des complexes **9**, **11** et **A** (CH_3CN , 298K).

composés	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
8	300 (38 000) ; 345 (31 000)
11	340 (59 400) ; 368 (65 200) ; 475 (12 600)
9	285 (42 000) ; 330 (38 000) ; 370 (39 100) ; 435 (13 000)
A	329 (23 200), 368 (35 900), 420 (14 500)

Tableau 1 : Caractéristiques d'absorption des composés **8**, **9**, **11** et **A**.

Le spectre d'absorption du complexe **11** a été réalisé dans l'acétonitrile et à température ambiante (Figure 5 et Tableau 1). Le spectre d'absorption, outre son coefficient d'absorption molaire deux fois plus élevé, en accord avec un complexe binucléaire, que les complexes **A** et **9**, est légèrement déplacé vers les basses énergies. Le spectre présente un épaulement à 340 nm ($59\,400\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), une bande d'absorption intense à 368 nm ($65\,200\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et bande d'absorption centrée à 475 nm ($12\,500\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Les bandes d'absorption dans l'UV sont attribuées aux transitions intraligands des ligands phénylbipyridine et flavone (IL, $\pi \rightarrow \pi^*$), et la bande d'absorption de basse énergie est attribuée aux transferts du métal vers le ligand phénylbipyridine (MLCT, $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]$) et interligand (L'LCT, $\pi(\text{C}\equiv\text{C}) \rightarrow \pi^*[\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]$).

3.2. Spectres d'émission.

Le spectre d'émission des complexes **9** ($C = 10^{-6}$ M), **11** ($C = 5,5 \cdot 10^{-6}$ M) et **A** ($C = 5 \cdot 10^{-6}$ M) ont été réalisés dans l'acétonitrile et le dichlorométhane à température ambiante, en absence d'oxygène ainsi que dans un verre organique à 77 K (Figure 6 et Tableau 2).

A température ambiante, le complexe **9** montre une bande d'émission à 575 nm dans l'acétonitrile et à 590 nm dans le dichlorométhane dont les durées de vie sont très longues (19-26 μ s) et à basse température le complexe montre une bande d'émission structurée ($\nu = 1300$ cm^{-1}). De plus, cette luminescence diminue fortement en présence d'oxygène. Par analogie avec les résultats obtenus avec l'étude du complexe **A**, la bande d'émission du complexe **9** est attribuée à l'état triplet des transitions intraligands des flavonoïdes (^3IL , $\pi \rightarrow \pi^*$).

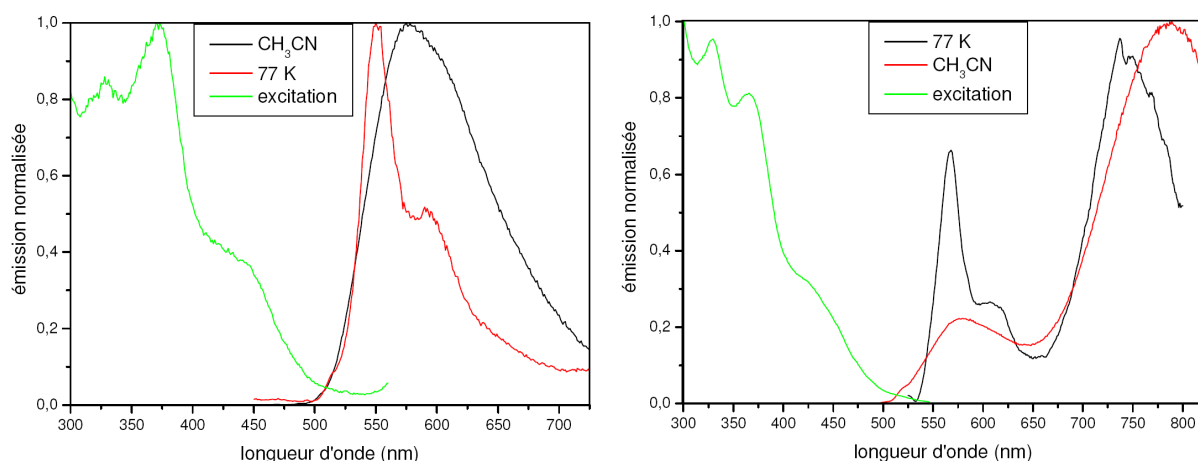


Figure 6 : Spectres d'émission et d'excitation des complexes **9** (gauche) et **11** (droite), 298 K (λ_{exc} (**9**) = 435 nm et (λ_{exc} (**11**) = 475 nm) : CH₃CN ; 77 K : MeOH/EtOH (1/4).

Complexe	Solvant	λ_{em} (nm)	τ (μ s)	ϕ
9	CH ₃ CN	575	19	0,015
	CH ₂ Cl ₂	590	26	0,151
	MeOH/EtOH*	550 ^c ; 590	70	
11	CH ₃ CN	580 ; 780	15 ; 10	n.d.**
	CH ₂ Cl ₂	577 ; 770	20 ; 15	n.d.**
	MeOH/EtOH *	561 ^c ; 606	66	
A	CH ₃ CN	570	20	0,032
	CH ₂ Cl ₂	577	19	0,13
	EPA*	561 ^c ; 606	66	

Tableau 2 : Caractéristiques d'émission des complexe **9**, **11** et **A** en prenant Ru(bpy)₃Cl₂ pour référence. * 77 K ; **non déterminé. ^c λ_{max} .

Le spectre d'émission du complexe **11** ($C = 5,5 \cdot 10^{-6}$ M) montre une première bande d'émission à 580 nm et une seconde bande d'émission dans le proche infrarouge à 780 nm. A 77 K, le spectre présente une bande d'émission structurée dans le visible (561 nm et 606 nm) et une bande d'émission dans le proche infrarouge à 735 nm (Figure 6 et Tableau 2).

La bande d'émission centrée à 580 nm est attribuée, par analogie aux complexes **9** et **A**, à l'état triplet intraligand du flavonol. L'émission dans le proche infrarouge peut être de plusieurs origines. Elle peut être due à la formation d'un excimère, d'agrégat (interactions intermoléculaire à l'état fondamental) ou d'interactions intramoléculaires (dimère).

3.3. Origine de l'émission dans le proche infrarouge du complexe 11.

3.3.1. Excimère et agrégat.

Les excimères (excited dimer) sont des dimères à l'état excité. Ils sont formés par collision d'une molécule excitée M^* et d'une molécule de même type à l'état fondamental M . La bande d'émission de l'excimère E a une longueur d'onde d'émission plus grande que celle correspondant au complexe. La formation d'excimère dépend de la concentration mais n'est pas liée à la tendance du composé à former des agrégats ou non.

Pour illustrer notre propos, prenons le cas du complexe $\text{Pt(Phen)(C}\equiv\text{C-Ph)}_2$.¹³ Ce complexe a une bande d'émission centrée à 565 nm attribuée à l'état $^3\text{MLCT}$ (Schéma 12). En spectrométrie d'absorption, la loi de Beer-Lambert est respectée (entre 10^{-5} M et 10^{-3} M), montrant ainsi que ce complexe n'a pas tendance à former des agrégats. Par contre, l'augmentation de la concentration (de 10^{-5} M à $5 \cdot 10^{-4}$ M) fait apparaître un épaulement de basse énergie sur le spectre d'émission, alors qu'aucun changement n'est observé sur le spectre d'absorption. La différence entre les spectres d'émissions obtenus à 10^{-5} M et $5 \cdot 10^{-4}$ M met en évidence une bande d'émission centrée à 750 nm (en pointillé sur le schéma) qui est attribuée à l'émission de l'excimère.

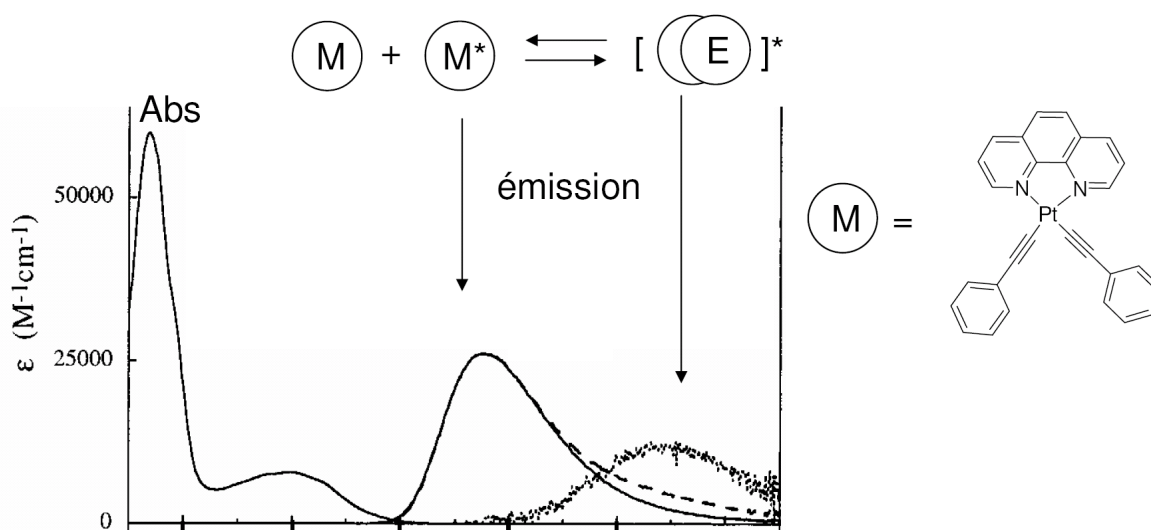


Schéma 12 : Spectres d'absorption (gauche) et d'émission (droite) du complexe $\text{Pt(Phen)(C}\equiv\text{C-Ph)}_2$:
— 10^{-5} M, -- $4 \cdot 10^{-5}$ M et ... différence d'émission $\times 5$.

La formation d'agrégat affecte à la fois le spectre d'absorption et le spectre d'émission, ce qui se traduit par l'apparition d'une bande d'absorption entre 400 nm et 700 nm ($^1\text{MMLCT}$, $d\sigma^* \rightarrow d\pi^*$) et une bande d'émission entre 600 nm et 1000 nm ($^3\text{MMLCT}$). La formation d'agrégat peut dépendre plusieurs facteurs comme la concentration (non respect de la loi de Beer-Lambert) ou la polarité du solvant (cf. chap. I).

3.3.2. Complexe 11.

La loi de Beer-Lambert est respectée de 10^{-6} M à 10^{-4} M (Figure 7 droite), nous en déduisons que le complexe **11** n'a pas tendance à former des agrégats. Le spectre d'absorption du complexe **11** montre un léger déplacement vers le rouge par rapport aux complexes **A** et **9** (Figure 7 gauche). Ceci suggère la présence d'interactions à l'état fondamental.^{1,2,14} En effet, ces interactions conduisent à de nouvelles transitions de plus basses énergies ($d(\sigma) \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$) par rapport au complexe isolé.

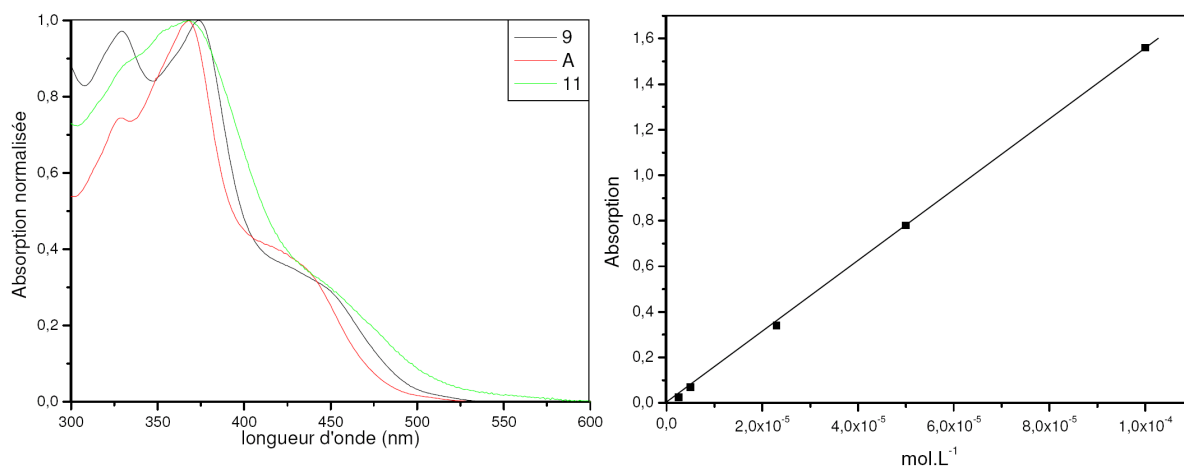


Figure 7 : Gauche : spectres d'absorption normalisés des complexes A, 9 et 11 (CH₃CN, 298 K) ; droite : absorption ($\lambda = 368$ nm) du complexe 11 en fonction de la concentration (de 10^{-6} M à 10^{-4} M).

En spectrométrie d'absorption, nous avons observé un déplacement de la bande d'absorption de basse énergie du complexe **11** vers le rouge par rapport au complexes **9** (+ 40 nm) et **A** (+ 55 nm). Il pourrait être dû à la présence d'interactions Pt--Pt et π -- π qui peuvent être intramoléculaires ou intermoléculaires.^{4,11,12} En effet, de telles interactions se traduisent par l'apparition d'une bande d'absorption de basse énergie (entre 400 nm et 700 nm) en série terpyridine.^{1,2,4}

La comparaison des spectres d'excitation et d'absorption peut nous donner une information sur l'origine de l'émission. Pour les complexes **A** et **9** (Figure 8), les spectres d'absorption et d'excitation se superposent remarquablement. Ceci traduit que l'état excité responsable de l'émission est le même quelque soit la longueur d'onde d'irradiation du complexe.

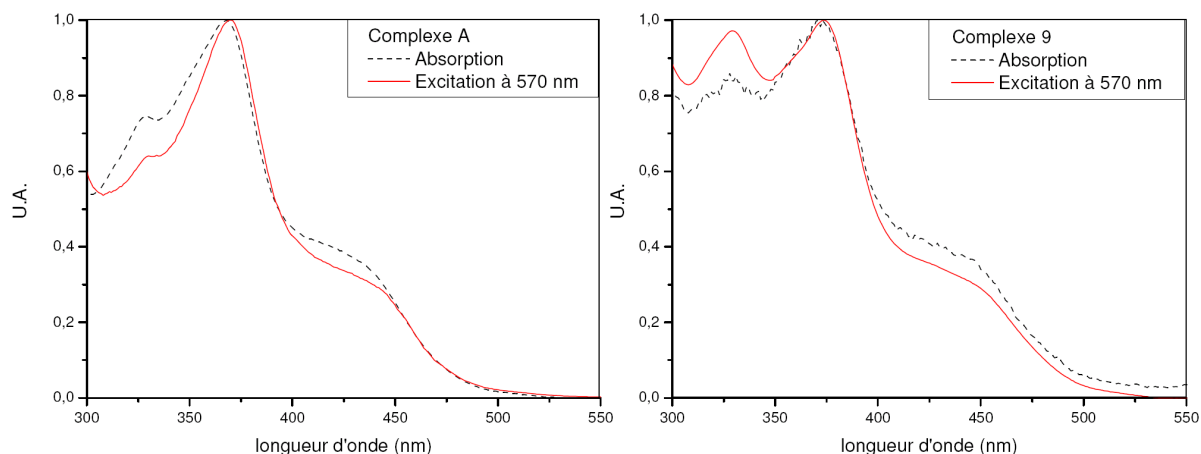


Figure 8 : Spectres d'excitation et d'absorption des complexes A (gauche) et 9 (droite), dans CH_3CN à 298 K.

Il est intéressant de comparer les spectres d'excitation à 580 nm et 780 nm pour le complexe **11** (Figure 9). Le spectre d'excitation réalisé à 780 nm se superpose au spectre d'absorption, avec un léger décalage vers le rouge à 368 nm (+ 5 nm) et la bande de plus basse énergie est de la même manière légèrement décalée vers le rouge. En revanche, le spectre d'excitation à 580 nm est très nettement décalé vers le bleu (- 10 nm). L'état excité responsable de l'émission à 580 nm, n'est pas le même que celui responsable de l'émission à 780 nm. Le spectre d'absorption se superposant au spectre d'excitation à 780 nm, il est possible que l'émission à 780 nm ait pour origine des interactions intramoléculaires. Nous pouvons émettre l'hypothèse qu'il existe deux espèces en solution, une ayant des interactions intramoléculaires (dimère) et l'autre n'en n'ayant pas.

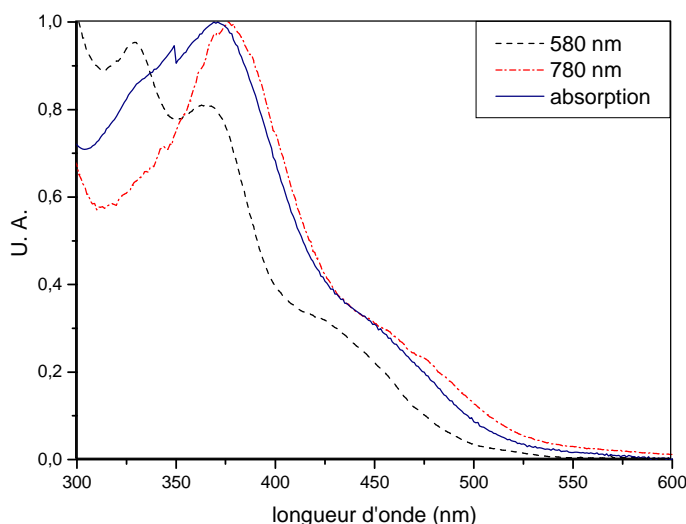


Figure 9 : Spectres d'absorption et d'excitation (580 nm et 780 nm) du complexe **11.**

La spectroscopie RMN ^1H peut nous donner des indications sur l'existence possible d'interactions. En effet, il a été observé un blindage de l'ordre de - 0,4 ppm des signaux des protons correspondants au ligand polypyridine lors d'interactions Pt--Pt.¹ En comparant les spectres RMN ^1H des complexes **9**, **A** et **11**, nous pouvons mettre en évidence que de nombreux signaux sont différents de plusieurs dixièmes de ppm (Tableau 3). Ainsi nous pouvons citer plusieurs exemples : $\text{H}^{6\text{py}}$ (+ 0,2 ppm), $\text{H}^{3\text{py}}$ (- 0,3 ppm), H^{3py^*} (- 0,4 ppm), H^{5py^*} (- 0,3 ppm), $\text{H}^{3\text{ph}}$ (- 0,5 ppm) et $\text{H}^{6\text{ph}}$ (- 0,3 ppm). De tels blindages sont caractéristiques de la proximité de noyaux aromatiques dont les cônes de blindage perturbent les déplacements chimiques des protons qui y sont soumis. Il est intéressant de noter que seul les protons du ligand phénylbipyridine sont touchés. En prenant en compte que les concentrations étaient similaires (~10 mg/mL) dans les deux expériences RMN des complexes **9** et **11**, nous pouvons exclure la formation d'agrégat intermoléculaire. Il est possible que les blindages observés soient dus à la présence d'interactions Pt--Pt intramoléculaires.

Une étude spectroscopique ^1H en fonction de la température (de 25°C à 70°C) a été réalisée dans l'acétonitrile (cf. partie exp.). En effet, nous pensions que l'élévation de la température serait apte à empêcher la formation d'interactions intramoléculaires comme il a été montré dans la littérature.¹ La faible solubilité du complexe **11** dans l'acétonitrile et la faiblesse des changements des déplacements chimiques n'ont pas rendu l'expérience concluante.

hydrogènes	complexe A (ppm)	complexe 9 (ppm)	Δ (9-A) ppm	complexe 11 (ppm)	Δ (11-A) ppm
H ^{6py}	9,11	9,14	0,03	9,32	0,2
H ^{5py}	7,56	7,62	-0,06	7,41	-0,1
H ^{3py}	7,84	7,85	0,01	7,52	-0,3
H ^{3py*}	7,56	7,62	-0,06	7,15	-0,4
H ^{5py*}	7,56	7,62	0,06	7,27	-0,3
H ^{3ph}	7,41	7,45	-0,04	6,91	-0,5
H ^{4ph}	7,09	7,1	0,01	7,10	0,0
H ^{5ph}	7,19	7,2	-0,01	6,91	-0,3
H ^{6ph}	7,96	8,01	0,05	7,41	-0,6
H ^{ortho}	8,12	8,1	0,02	8,28	0,2
H ^{meta}	7,70	7,62	-0,08	7,73	0,0
H ⁵	8,30	8,28	0,02	8,27	0,0
H ⁶	7,41	7,39	-0,02	7,41	0,0
H ⁷	7,70	7,68	0,02	7,67	0,0
H ⁸	7,56	7,56	0,00	7,59	0,0
CH ₂ ^a	4,34	n.d	n.d	4,40	0,1
CH ₂ ^b	3,79	n.d	n.d	3,94	0,2
CH ₂ ^c	3,58	n.d	n.d	3,94	0,4
CH ₂ ^d	3,38	n.d	n.d	4,40	1,0
t-Bu ^{py}	1,46	1,46	0,00	1,44	0,0
t-Bu ^{py*}	1,48	1,49	0,01	1,44	0,0

Tableau 3 : Déplacements chimiques des protons (300 MHz, CDCl₃) des complexes **A, **9** et **11** et écart des signaux entre les complexes **A-9** et **A-11** (n.d = non déterminé du fait de l'incertitude de l'attribution des signaux aliphatiques du complexe **9**).**

Avec les différentes observations en spectrométrie d'absorption et d'émission, ainsi que les données de spectroscopie RMN ¹H, nous pouvons supposer qu'il existe des interactions intramoléculaires dans le complexe **11**. Ainsi, l'émission dans le proche infrarouge peut être attribuée à l'état triplet du transfert de charge métal-métal-ligand (³MMLCT, ³[dσ → π*]) et la bande d'émission centrée sur 570 nm peut être attribuée à l'état triplet intraligands (³IL) de complexes n'ayant pas d'interactions intramoléculaires (*t*-Bu).

Nous pouvons émettre comme hypothèse qu'il existe en solution, à température ambiante, deux conformations en équilibres pouvant donner lieu à des interactions (Schéma 13). Le passage d'une conformation à l'autre pouvant être permise par rotation autour de la liaison phényle-pyrone par exemple. En accord avec la RMN ^1H où aucun dédoublement de signaux n'a été observé, nous pouvons supposer que l'espèce dimérique est majoritaire en solution étant donné que la seconde conformation présente de forte gêne stérique (*t*-Bu).

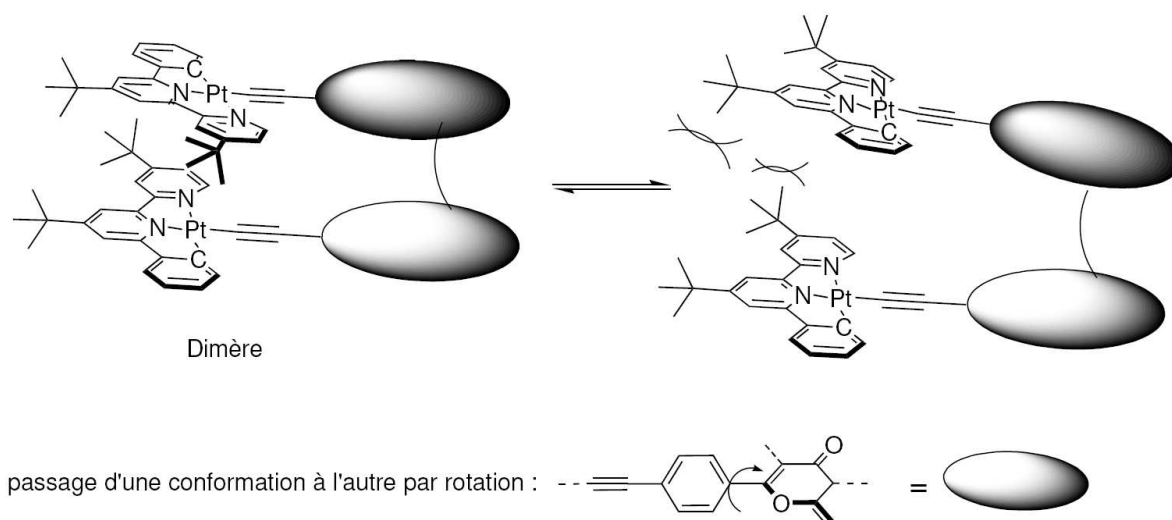


Schéma 13 : Deux conformations du dimère et en équilibre.

La présence des interactions intramoléculaires est relativement surprenante car les groupements *t*-butyles sont connus pour empêcher, par la gêne stérique, la formation des agrégats. Yam *et al.* ont constaté que dans le cas d'un complexe d'acétylure platine binucléaire à ligand tri(*t*-butyl)-terpyridine qu'il y a des interactions à l'état fondamental malgré la présence des *t*-butyles (Schéma 14).³ Toutefois, il faut noter que les interactions ont été observées à l'état solide par diffraction des rayons X et qu'elles ne subsistent pas en solution.

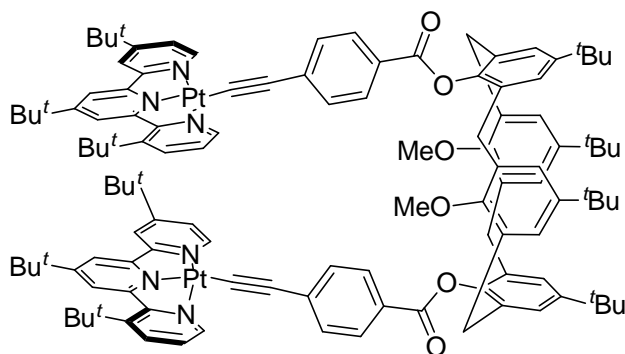


Schéma 14 : Complexe de platine binucléaire à ligand tri(*t*-butyl)terpyridine et ligand bis(*p*-éthynylphénylacétyl)calix-4-ène.

4. Etude de l'influence de la complexation de cations avec les complexes 9 et 11.

4.1. Etude des propriétés complexantes du complexe de platine mononucléaire 9.

4.1.1. A l'état fondamental.

Le complexe **9** a été mis successivement en présence des différents cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} et Ni^{2+}) ($5 \cdot 10^{-6}$ M, 298 K, CH_3CN) sous forme de sels de perchlorate afin de mettre en évidence la coordination ou non des cations. Les spectres d'absorption obtenus (Figure 10) ne montrent pas de changements pour le magnésium (II), le zinc (II) et le nickel (II). En revanche, le plomb (II), le calcium (II) et le baryum (II) provoquent de profonds changements sur le spectre d'absorption du complexe **9**.

Le plomb (II) provoque une légère baisse des bandes d'absorption centrées sur 330 nm et 375 nm avec un déplacement vers le bleu de la seconde (10 nm), accompagné par une très forte augmentation de la bande d'absorption de basse énergie centrée sur 435 nm. Le baryum (II) et le calcium (II) provoquent une baisse sensible de la bande d'absorption centrée sur 330 nm, une forte baisse et un fort déplacement vers le rouge de la bande d'absorption centrée à 375 nm (+ 10 nm) et une augmentation de la bande d'absorption de basse énergie centrée sur 435 nm.

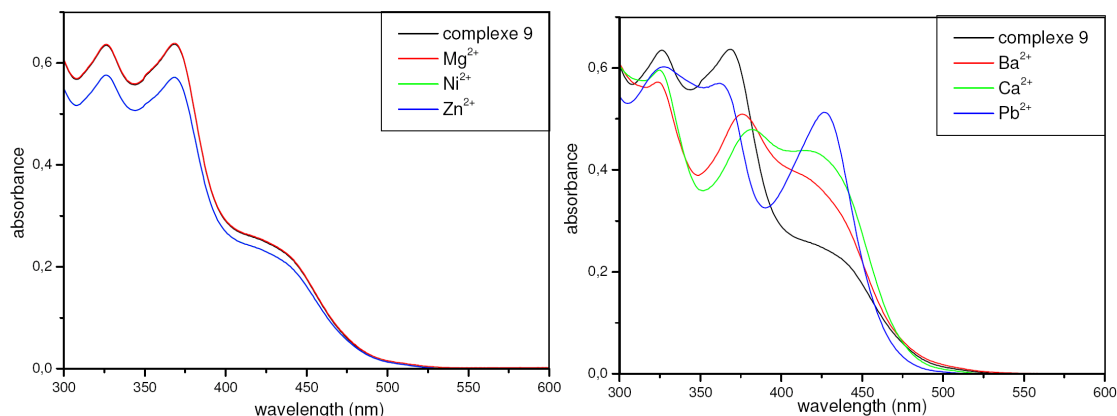


Figure 10 : Spectres d'absorption du complexe **9** en présence de 50 équivalents de Mg^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} (gauche) et Ba^{2+} , Ca^{2+} et Pb^{2+} (droite) (CH_3CN , 298 K).

4.1.2. A l'état excité.

L'étude en spectrométrie d'émission a consisté à mettre en présence du complexe **9** les cations pour lesquels le complexe avait montré avoir une affinité en spectrométrie d'absorption (Ba^{2+} , Ca^{2+} et Pb^{2+}). Les trois différents cations provoquent une exaltation de la phosphorescence (Figure 11 et Tableau 4).

Le calcium (II) et le baryum (II) ont pour conséquence de provoquer une augmentation de la luminescence respectivement d'un facteur 3 et de 1,7. La longueur d'onde d'émission (575 nm) et les durées de vie (19 μs) sont inchangées par rapport au complexe seul.

L'influence du plomb (II) sur le complexe **9** se démarque par rapport aux deux autres cations. En effet, celui-ci provoque une augmentation de la phosphorescence mais celle-ci est structurée (575 nm ; 620 nm) et la durée de vie est plus longue (24 μs).

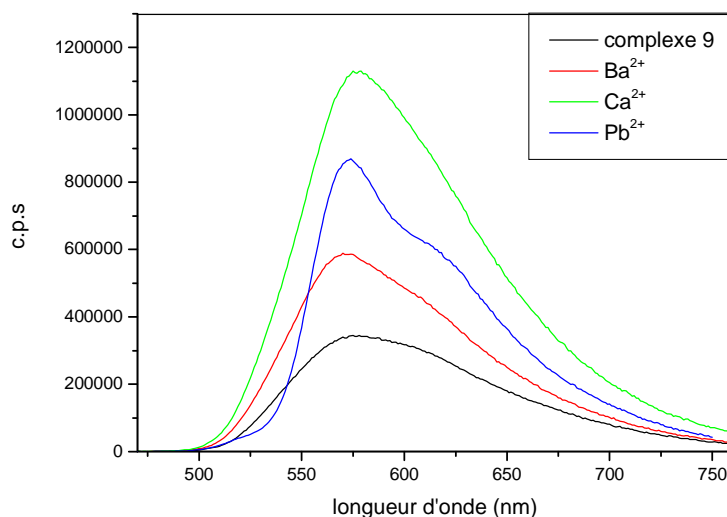


Figure 11 : Spectres d'émission du complexe 9 ($2,4 \cdot 10^{-6}$ M, CH_3CN , 298 K) en présence de 50 équivalents de $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ et $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\tau/\mu\text{s}$)	ϕ
Complexe 9	575 (19)	0,015
Ca^{2+}	575 (18)	0,045
Ba^{2+}	575 (18)	0,017
Pb^{2+}	575 ^c ; 620 (24)	0,037

Tableau 4 : Caractéristiques d'émission du complexe 9 en présence de cations dans l'acétonitrile dégazé (298 K), en prenant $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ pour référence. ^c λ_{max} .

L'exaltation de la luminescence avait été constatée dans le cas du complexe **A** en présence de baryum (II) et de calcium (II). Ceci pourrait être expliqué par la rigidification du système lors de la complexation d'un cation dans le cas des complexes **A** et **9**. En revanche, l'émission observée dans le cas du plomb (II) avec le complexe **9** est tout à fait inattendue. En effet, l'ajout du plomb sur le complexe **A** provoquait une perte d'émission.

Il faut rappeler que le plomb (II) a pour conséquence d'exalter la luminescence des flavonoïdes (cf. Chap. IV) attribuée à une rigidification du composé organique favorisant les désactivations radiatives. De plus, la série de complexes à ligands flavonoïdes à une phosphorescence basée sur l'état excité triplet intraligand du flavonol. L'augmentation de la durée de vie de la luminescence du complexe **9** en présence de plomb (II) suggère une phosphorescence avec un caractère intraligand plus fort.

4.2. Etude des propriétés complexantes du complexe de platine binucléaire **11**.

4.2.1. A l'état fondamental.

Le complexe **11** a été mis successivement en présence de différents cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} et Ni^{2+}) ($2,4 \cdot 10^{-6}$ M, 298 K, CH_3CN) sous forme de sels de perchlorate afin de mettre en évidence la coordination des cations. Le nickel (II), le magnésium (II) et le zinc (II) ne provoquent pas de fortes perturbation du spectre d'absorption du complexe **11**, contrairement aux calcium (II), baryum (II) et au plomb (II) (Figure 12).

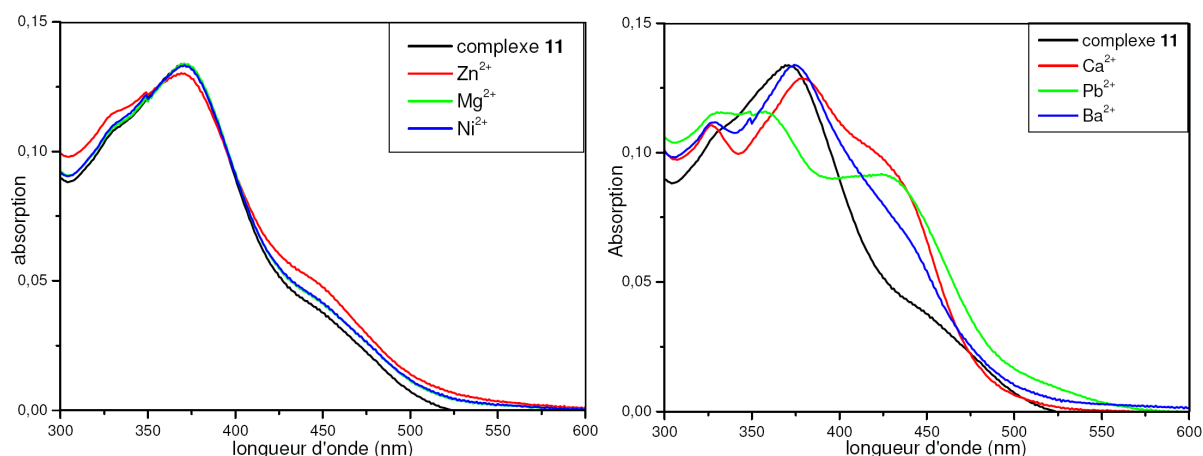


Figure 12 : Spectres d'absorption du complexe 11 en présence de 50 équivalents de cations ($\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ et $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$) ($2,4 \cdot 10^{-6}$ M, CH_3CN , 298 K).

Le plomb (II) provoque de très fortes perturbations du spectre d'absorption avec une diminution et un déplacement vers le bleu de la bande centrée originalement à 368 nm (20 nm) l'augmentation de la bande de basse énergie centrée sur 440 nm.

Le calcium (II) provoque un léger déplacement vers le rouge de la bande d'absorption centrée originalement sur 368 nm (10 nm) et l'augmentation de la bande d'absorption de basse énergie centrée sur 440 nm.

L'addition de baryum (II) provoque un faible déplacement vers le rouge de la bande d'absorption centrée sur 368 nm (5 nm) et une augmentation moins marquée que les cas précédents de la bande d'absorption de basse énergie centrée à 440 nm.

4.2.2. A l'état excité.

Nous avons effectué des ajouts progressifs de plomb (II), de calcium (II) et de baryum (II) au complexe **11** (Figure 13).

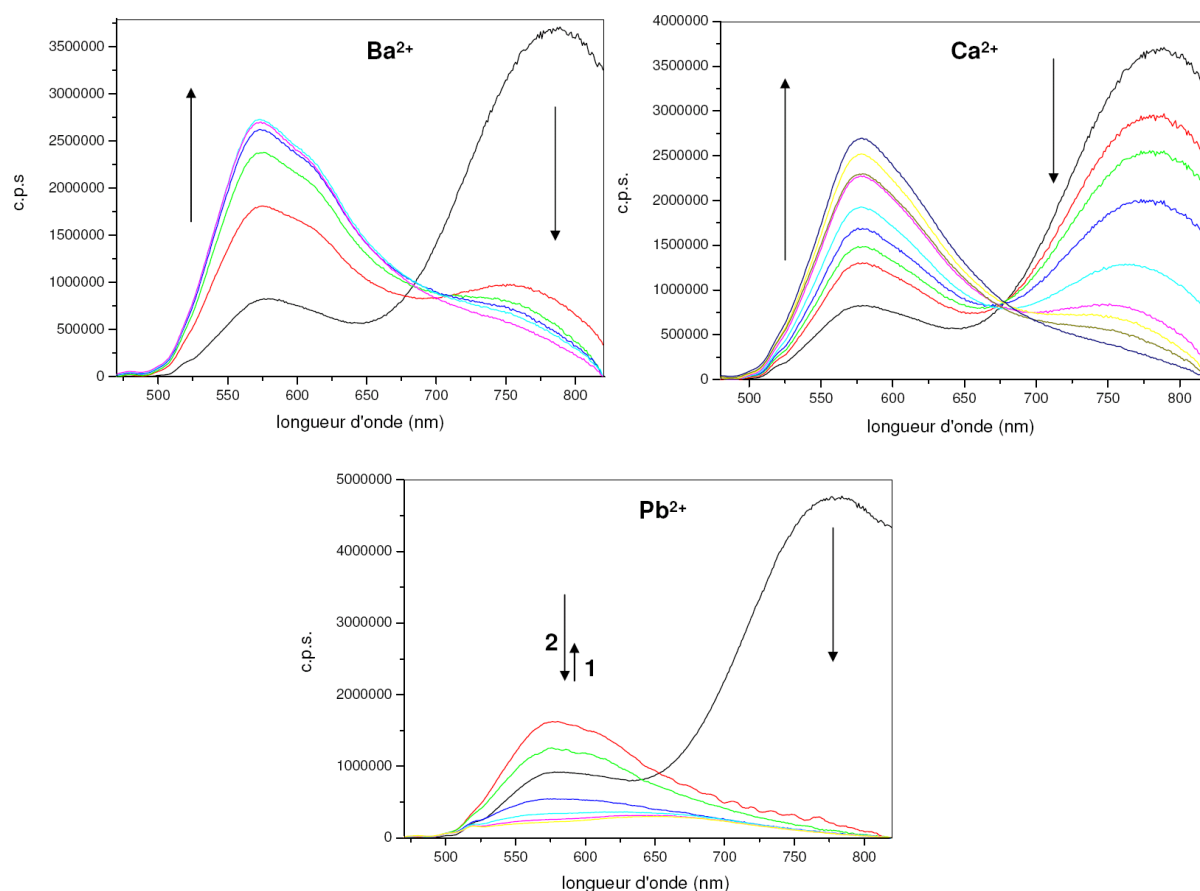


Figure 13 : Spectres d'émission du complexe **11** (2,4.10⁻⁶ M, CH₃CN, 298 K) avec ajout de Ba(ClO₄)₂, Ca(ClO₄)₂, Pb(ClO₄)₂ de 0 à 20 équivalents.

Chacun des trois cations provoque de fortes perturbations du spectre d'émission du complexe **11**, avec une extinction de l'émission centrée à 750 nm.

L'addition de baryum (II) a un effet très fort en émission puisqu'elle provoque une très forte chute de l'émission centrée sur 770 nm. L'augmentation concomitante de la bande d'émission de plus haute énergie fait apparaître une bande d'émission légèrement structurée (577 nm, 615 nm). La structuration de l'émission n'avait pas été observée dans le cas des complexes **A** et **9**, avec qui le baryum (II) provoquait uniquement l'augmentation de la bande d'émission initiale.

L'ajout de calcium (II) permet de mettre en évidence la diminution progressive de la bande d'absorption dans le proche infrarouge (770 nm), avec l'augmentation tout aussi progressive de la bande d'émission centrée sur 577 nm. Le comportement de cette dernière bande d'émission est semblable à ce qui avait été observé dans le cas des complexe **A** et **9**.

L'addition du plomb (II) provoque des changements différents des deux premiers. En effet, la diminution de la bande d'émission centrée sur 770 nm est immédiate. Par contre, l'évolution de la bande d'émission de plus haute énergie montre un comportement en deux étapes. Les premiers ajouts provoquent une légère augmentation de celle-ci. Après, cette bande d'émission décroît jusqu'à une extinction totale et révèle une émission faible centrée sur 660 nm. L'évolution du spectre d'émission avec l'ajout de plomb (II) est différent de ce qui est observé dans le cas du complexe **9** (augmentation et structuration de l'émission) et du complexe **A** (extinction de l'émission).

Ensuite, le plomb (II) provoque la chute de cette émission comme il avait été constaté avec le complexe **A**, mais en contradiction de ce qui avait été observé dans le cas du complexe **9**. Toutefois, l'extinction n'est que partielle puisqu'il reste une bande d'émission centrée sur 650 nm. Par analogie, à ce qui avait été observée dans le chapitre IV, cette émission peut être attribuée à l'état triplet du transfert de charge du métal vers le ligand phénylbipyridine ($^3\text{MLCT}$, $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^* [\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}]$).

La diminution de la bande d'émission de basse énergie ($^3\text{MMLCT}$) est commune aux trois cations. Elle peut être due au fait que la coordination du cation casse les interactions intramoléculaires (Schéma 15). Le concept présenté en introduction est validé, les interactions Pt--Pt permettent de générer un chromophore supramoléculaire qui est « cassé » par la coordination d'un cation.

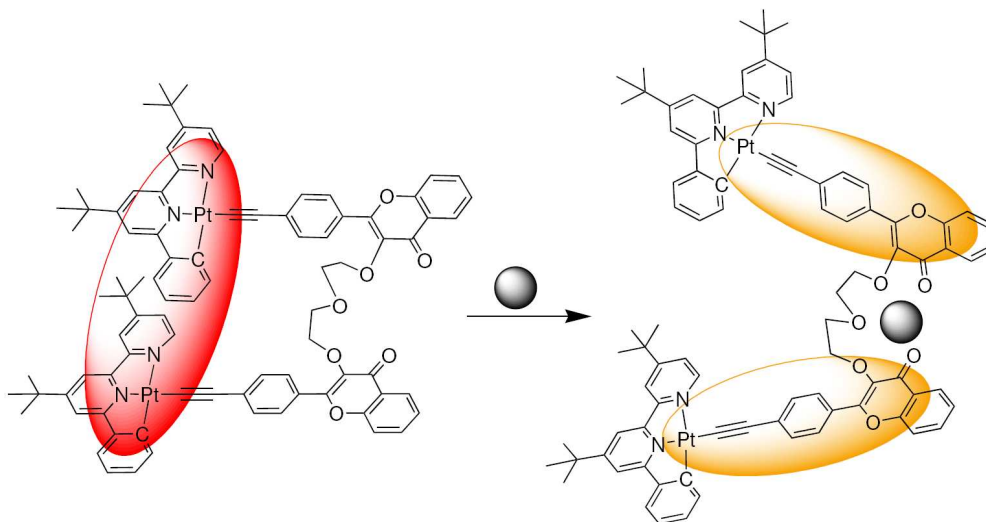


Schéma 15 : Illustration de la coordination d'un cation par le complexe 11.

5. Conclusion.

Nous avons synthétisé deux nouveaux complexes de platine (II) cyclométallé à ligand éthynylflavonoïde phosphorescents et aptes à la coordination de cations.

Le complexe **9** présente des propriétés luminescentes intéressantes avec une exaltation de son spectre d'émission provoquée par la coordination de cations. La phosphorescence du complexe est attribuée à l'état triplet des transitions intraligands du flavonol (^3IL).

Le complexe **11** montre des caractéristiques en émission et des déplacements en spectroscopie RMN ^1H en faveur d'interactions intramoléculaires (Pt--Pt et π -- π). La bande d'émission dans le proche infrarouge peut être attribuée à l'état triplet du transfert de charge métal-métal-ligand ($^3\text{MMLCT}$). Le complexe **11** constituerait, ainsi, le premier exemple de complexe de platine binucléaire à ligand di(*t*-butyl)phénylbipyridine à ligand ponté bis(ethynylAr) à avoir des interactions métal-métal à l'état fondamental en solution et à température ambiante et ce malgré la présence des groupements *t*-butyle.

La complexation de cations par le complexe **11** provoque la rupture des interactions, montrant qu'il est possible de contrôler les interactions métal-métal, non seulement par la température, mais aussi par la coordination. Pour compléter l'étude, il serait intéressant d'effectuer un dosage en luminescence par ratiométrie.

Afin de confirmer nos suppositions sur les interactions Pt--Pt (**11**), il serait intéressant d'étudier le complexe **12** ne comportant pas de groupements *t*-butyles (Figure 14). Nous aurons plus d'information sur les propriétés chélatantes des complexes binucléaires, car le comportement en luminescence des complexes **9** et **11** en présence de plomb (II) nous paraît difficile à rationaliser (**9** + Pb^{2+} : exaltation de la luminescence ; **11** + Pb^{2+} : extinction de la luminescence).

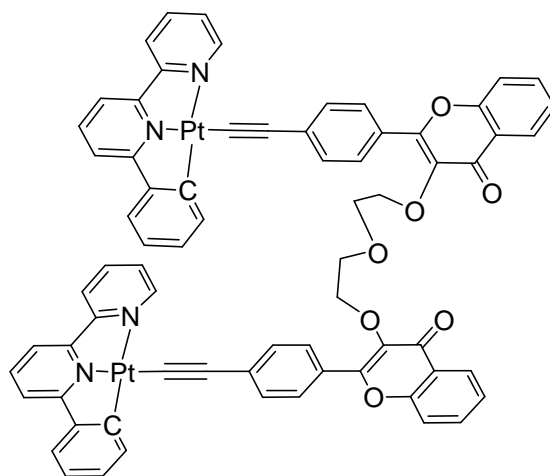


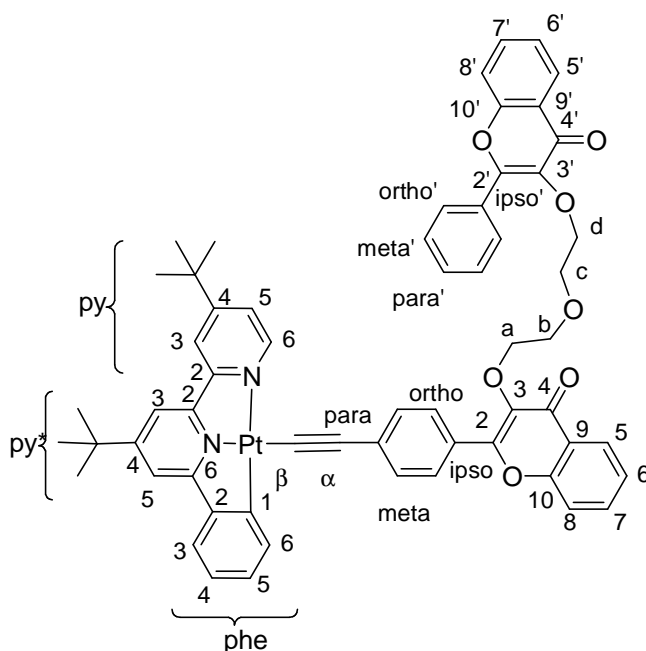
Figure 14 : complexe 12.

Références bibliographiques:

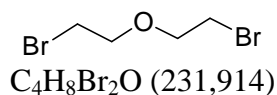
- (1) Yam, V. W.-W.; Chan, K. H.-Y.; Wong, K. M.-C.; Chu, B. W.-K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6169-6173.
- (2) Camerel, F.; Ziessel, R.; Donnio, B.; Bourgogne, C.; Guillon, D.; Schmutz, M.; Iacovita, C.; Bucher, J.-P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2659-2662.
- (3) Lo, H.-S.; Yip, S.-K.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Dalton Trans.* **2007**, 4386-4389.
- (4) Yam, V. W.-W.; Wong, K. M.-C.; Zhu, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6506-6507.
- (5) He, X.; Cheng, E. C.-C.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Chem. Comm.* **2009**, 4016-4018.
- (6) Algar, J.; Flynn, J. P. *Proc. Roy. Irish. Acad.* **1934**, *B 42*, 1.
- (7) Fillaut, J.-L.; Andriès, J.; Marwaha, R. D.; Lanoë, P.-H.; Lohio, O.; Toupet, L.; Gareth Williams, J. A. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 228-234.
- (8) Nolan, E. M.; Lippard, S. J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 193-203.
- (9) Oyamada, T. *J. Chem. Soc. Jpn* **1934**, *55*, 1256.
- (10) Hutchins, R. O.; Su, W. Y.; Sivakumar, R.; Cistone, F.; Stercho, Y. P. *J. Org. Chem.* **2002**, *48*, 3412-3422.
- (11) Lai, S. W.; Chan, M. C. W.; Cheung, T. C.; Peng, S. M.; Che, C. M. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4046-4055.
- (12) Lai, S.-W.; Lam, H.-W.; Lu, W.; Cheung, K.-K.; Che, C.-M. *Organometallics* **2002**, *21*, 226-234.
- (13) Connick, W. B.; Geiger, D.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3264-3265.
- (14) Che, C. M.; Chan, M. C. W.; Cheung, T. C.; Peng, S. M.; Lai, S. W. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4046-4055.

PARTIE EXPERIMENTALE

Nomenclature utilisée pour les attributions RMN, sauf mention contraire :

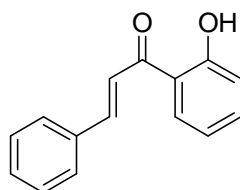


Bis(2-bromoéthyl)éther (7)



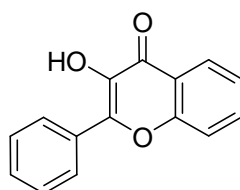
Une solution de tribromure de phosphore (12,75 g, 47,12 mmol, 1 éq.) dans de l'éther diéthylique distillée (5 mL) est ajouté goutte à goutte à une solution de bis(2-hydroxyéthyle)éther (5 g, 47,12 mmol, 1 éq.) dans de l'éther diéthylique distillée (5 mL) à 0°C. Après l'addition la solution est remontée doucement à température ambiante pendant 4h. Le mélange est refroidi à 0°C et la réaction est stoppée par adjonction de glace, la phase aqueuse est extraite 3 fois à l'éther puis la phase organique est séchée sur MgSO_4 . Le produit est obtenu sous forme d'huile incolore et translucide (5,3 g, 49%).

RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 3,72 (m, 4H, CH_2) ; 3,39 (m, 4H, CH_2).

2'-hydroxychalcone (5)C₁₅H₁₂O₂ (224,255)

A une solution de benzaldéhyde (2,65 g, 22 mmol, 1 éq.) dans le méthanol est successivement ajoutée du 2'-hydroxyacetophénone (3 g, 22 mmol, 1 éq.) et Ba(OH)₂ · 8H₂O (3,75 g, 22 mmol, 1 éq.). Un précipité orange se forme dans le milieu réactionnel qui est agitée durant une nuit à 60°C. Après refroidissement à température ambiante, 50 mL d'acide chlorhydrique (0,5 M) sont ajoutés. Le précipité orange est dissout dans 20 mL de dichlorométhane. Les phases organiques et aqueuses sont séparées puis la phase organique est séchée sur MgSO₄. Le solvant est évaporé sous pression réduite et une huile jaune translucide est alors obtenue. Le solide est lavé avec du pentane sur célite et repris avec 30 mL dichlorométhane qui est évaporé sous pression réduite. Le produit désiré est obtenu sous forme d'un solide jaune (2,63 g, 55%).

RMN ¹H (200 MHz ; CDCl₃) : 12,87 (s, 1H, -OH) ; 7,98-7,90 (m, 4H, Har) ; 7,78-7,44 (m, 4H, Har et =CH) ; 7,07-6,97 (m, 4H, Har et =CH).

3-hydroxyflavone (6)C₁₅H₁₀O₃ (238,238)

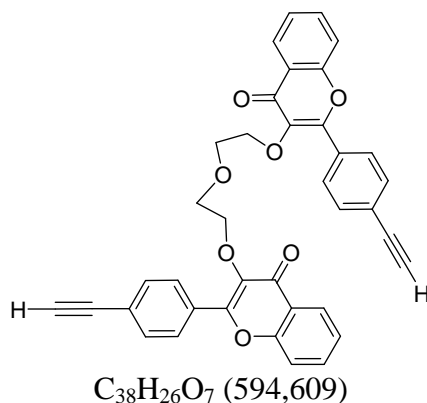
A une solution du 2'-hydroxychalcone (2 g, 8,92 mmol, 1 éq.) dans 20 mL de DMSO, est ajoutée KOH (2,5 g, 45 mmol, 5 éq.) suivie par 14 mL d'eau. Après passage de la couleur jaune à rouge, le mélange réactionnel est refroidi à 0°C, puis du peroxyde d'hydrogène (3 g, 89,2 mmol, 10 éq.) est ajouté goutte à goutte. En fin d'addition, la température du milieu réactionnel est remontée doucement à température ambiante, puis le mélange est agité une nuit. Le mélange réactionnel est neutralisé avec 3 mL d'acide acétique glacial et de l'eau est ensuite ajoutée. Le précipité obtenu est filtré sur Büchner, lavé à l'eau puis avec du pentane

avant d'être repris avec du THF. Après évaporation du THF sous pression réduite, le produit désiré est obtenu sous forme d'une poudre jaune marron (863 mg, 41%).

RMN ^1H (500 MHz ; CDCl_3): 8,29 (m, 3H, $J = 8,6$ Hz, $J = 2,3$ Hz, H^5 et H^{ortho}) ; 7,74 (ddd, 1H, $^3J = 7,2$ Hz, $^3J = 7$ Hz, $^4J = 1,6$ Hz, H^7) ; 7,63 (d, 1H, $^3J = 8,4$ Hz, H^8) ; 7,55 (t, 1H, $^3J = 7,5$ Hz, H^{meta}) ; 7,51 (t, 1H, $^3J = 7,3$ Hz, H^{para}) ; 7,45 (t, 1H, $^3J = 7,9$ Hz, H^6) ; 7,07 (s, 1H, -OH).

RMN ^{13}C [^1H] (175 MHz ; CDCl_3): 173,52 (C^4) ; 155,47 (C^{10}) ; 144,91 (C^2) ; 138,47 (C^3) ; 133,68 (C^7) ; 131,10 (C^{ipso}) ; 130,23 (C^{para}) ; 128,64 (C^{meta}) ; 127,78 (C^{ortho}) ; 125,51 (C^5) ; 124,56 (C^6) ; 120,66 (C^9) ; 118,33 (C^8).

Bis(éthylfalvonol) (10)



Sous atmosphère inerte, du bis(2-bromoéthyl)éther (380 mg, 1,63 mmol, 1 éq.) dans l'acétonitrile distillé (10 mL) est ajouté à une solution de *p*-éthynyle-2'-hydroxyflavone (900 mg, 3,44 mmol, 2 éq.) et de carbonate de potassium (9,06 g, 65 mmol, 40 éq.) dans l'acétonitrile distillé (50 mL) à 80°C. Après 5h de reflux, le milieu réactionnel est concentré puis de la saumure est ajoutée. Les phases sont séparées et la phase aqueuse est extraite 3 fois à l'éther diéthylique. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Une chromatographie (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, de 100% à 97/3) permet d'obtenir le produit désiré sous la forme d'une poudre blanchâtre (700 mg, 70%).

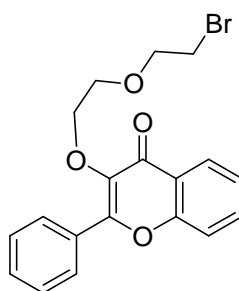
Spectrométrie de masse haute résolution $[\text{M}+\text{Na}]^+$: m/z calculé pour $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{Na}$ 617,15762 ; mesuré 617,1569.

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_7\text{Pt}$: théorique C, 76,76% ; H, 4,41% ; trouvée C, 74,69% ; H, 4,33%.

RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 8,26 (d, 2H, $^3J = 8,0$ Hz) ; 8,14 (d, 4H, $J = 8$ Hz) ; 7,69 (ddd, 2H, $^3J = 8,0$ Hz, $^3J = 6,0$ Hz, $^4J = 2,0$ Hz) ; 7,59 (m, 6H) ; 7,41 (ddd, 2H, $^3J = 8,0$ Hz, $^3J = 6,0$ Hz, $^4J = 2,0$ Hz) ; 4,27 (m, 4H, CH_2) ; 3,64 (m, 4H, CH_2) ; 3,13 (s, 2H, $\equiv\text{C-H}$).

RMN ^{13}C [^1H] (75 MHz, CDCl_3) : 175,46 (C^{IV}) ; 155,58 (C^{IV}) ; 154,88 (C^{IV}) ; 141,10 (C^{IV}) ; 133,96 (CH) ; 132,38 (2CH) ; 131,52 (C^{IV}) ; 129,08 (2CH) ; 126,26 (CH) ; 125,16 (CH) ; 124,68 (C^{IV}) ; 124,53 (C^{IV}) ; 118,39 (CH) ; 83,49 (C^{IV}) ; 79,77 (CH_2) ; 71,84 (CH_2) ; 70,53 (CH_2).

3-(4-bromodiéthoxy)flavone (6)

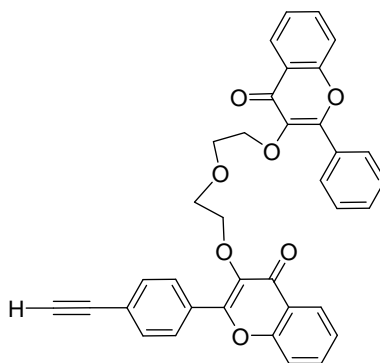


$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{BrO}_4$ (389,24)

Sous atmosphère inerte, le bis(bromoéthyl)-éther (438 g, 1,89 mmol, 1,5 éq.) en solution dans l'acétonitrile anhydre (40 mL) est ajouté au goutte à goutte à une solution de 3-hydroxyflavone (300 mg, 1,26 mmol, 1 éq.) et de carbonate de potassium pulvérulent (3,5 g, 67,17 mmol, 20 éq.) dans l'acétonitrile distillé (160 mL) à 60°C, puis le mélange est agité au reflux du solvant jusqu'à conversion complète (CCM : pentane/acétate d'éthyle, 6/4). Après retour à température ambiante le milieu réactionnel est filtré sur célite et le solvant est évaporé sous pression réduite. Une chromatographie (SiO_2 , pentane/acétate d'éthyle, de 6/4 à 5/5) permet d'obtenir le produit désiré sous la forme d'une poudre blanchâtre (200 mg, 40%).

RMN ^1H (500 MHz ; CDCl_3) : 8,24 (d, 1H, $^3J = 7,8$ Hz, H^5) ; 8,18 (m, 2H, H^{ortho}) ; 7,67 (dt, 1H, $^3J = 8,2$ Hz, $^4J = 1$ Hz, H^7) ; 7,53 (m, 4H, H^{meta} , H^8 et H^{para}) ; 7,39 (t, 1H, $^3J = 7,5$ Hz, H^6) ; 4,32 (m, 2H, CH_2) ; 3,74 (m, 2H, CH_2) ; 3,55 (m, 2H, CH_2) ; 3,42 (m, 2H, CH_2).

RMN ^{13}C [^1H] (125 MHz ; CDCl_3) : 175,07 (C^4) ; 155,63 (C^2) ; 155,23 (C^{10}) ; 140,42 (C^3) ; 133,48 (C^7) ; 130,98 (C^{ipso}) ; 130,68 (C^{para}) ; 128,86 (C^{ortho}) ; 128,38 (C^8) ; 125,74 (C^5) ; 124,69 (C^6) ; 124,16 (C^9) ; 118,02 (C^{meta}) ; 71,41 (C^a) ; 70,47 (C^c et C^d) ; 70,34 (C^b).

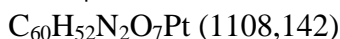
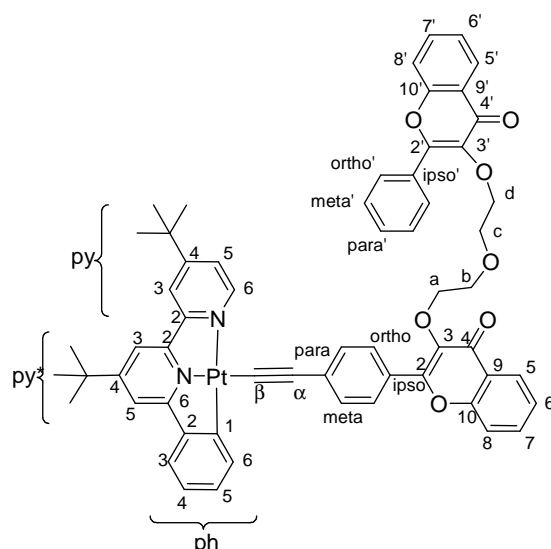
***o*-ethynyl-3-((4-(3-hydroxyflavone)biséthoxy)flavone (8)**C₃₉H₂₈O₇ (608,6354)

Sous atmosphère inerte, le produit **10** (184 g, 0,47 mmol, 1 éq.) en solution dans l'acétonitrile anhydre (10 mL) est ajouté au goutte à goutte à une solution de *p*-éthynyl-3-hydroxyflavone (136 mg, 0,58 mmol, 1,1 éq.) et de carbonate de potassium pulvérulent (1,3 g, 9,5 mmol, 20 éq.) dans l'acétonitrile distillé (80 mL) à 60°C, puis le mélange est agité une nuit au reflux. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est filtré sur célite et le solvant est évaporé sous pression réduite. Une chromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH, de 100% à 97/3) permet d'obtenir le produit désiré sous la forme d'une huile translucide légèrement jaune (135 mg, 50%).

RMN ¹H (200 MHz ; CDCl₃) : 8,25 (m, 2H) ; 8,13 (m, 4H) ; 7,67 (m, 2H) ; 7,53 (m, 4H) ; 7,41 (m, 5H) ; 4,24 (m, 4H, CH₂) ; 3,59 (m, 4H, CH₂) ; 3,15 (s, 1H, ≡CH).

RMN ¹³C [¹H] (75 MHz, CDCl₃) : 174,01 (C=O), 154,72 (C^{IV}) ; 154,20 (C^{IV}) ; 139,25 (C^{IV}) ; 132,48 (CH) ; 129,86 (C^{IV}) ; 129,70 (2CH) ; 127,83 (2CH) ; 127,38 (CH) ; 124,70 (CH) ; 123,68 (CH) ; 123,06 (C^{IV}) ; 117,00 (CH) ; 70,29 (CH₂) ; 69,87 (CH₂) ; 69,23 (CH₂) ; 29,22 (CH₂).

$[C^{\wedge}N^{\wedge}N]Pt-C\equiv C-FLVO-(CH_2CH_2O)_2-FLV$ (9**)**



Dans tube de Schlenk sous atmosphère inerte, du méthanolate de sodium (243 mg, 4,49 mmol, 20 éq.) est mis en solution dans 10 mL de méthanol distillé à 0°C. A cette solution, et à température ambiante, est ajouté le composé **10** (128 mg, 0,22 mmol, 1 éq.) et le mélange est agité 30 min à 40°C, puis $(N^{\wedge}N^{\wedge}C^tBu-pbpy)PtCl$ (154 mg, 0,27 mmol, 1,2 éq.) est ajouté. La solution est mise au reflux 12h (suivi CCM, $CHCl_3/MeOH$, 99 : 1). Après retour à température ambiante, de la saumure est ajoutée au mélange et la phase aqueuse est extraite au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et concentrée sous pression réduite. Une chromatographie sur gel de silice ($CHCl_3/MeOH$, de 100% à 98/2) permet d'obtenir le produit **11** sous la forme d'une poudre orange (173 mg, 70%).

Spectrométrie de masse haute résolution $[M+Na]^+$: m/z calculé pour $C_{60}H_{52}N_2O_7Na^{194}Pt$ 1129,3299 ; mesuré 1129,3306.

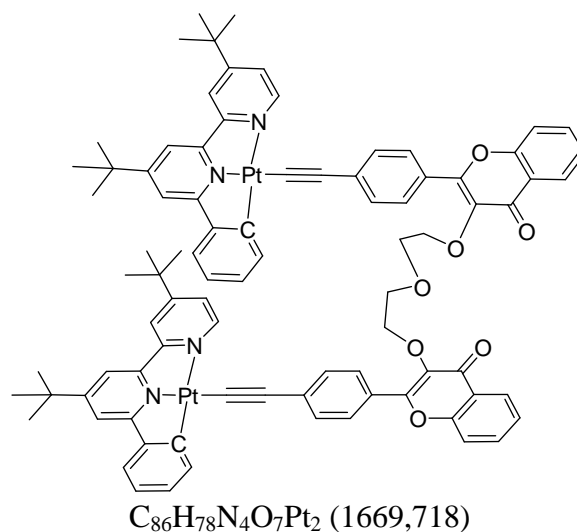
Analyse élémentaire pour $C_{60}H_{52}N_2O_7Pt$: théorique C, 65,03% ; H, 4,73% ; N, 2,53% ; trouvée C, 65,01% ; H, 5,06% ; N, 2,39%.

RMN 1H (500 MHz, $CDCl_3$) : 9,14 (d, 1H, H^{6py} , $^3J = 5,7$ Hz) ; 8,26 (dd, 1H, H^5 ou $H^{5'}$, $^3J = 8,0$ Hz, $^4J = 1,5$ Hz) ; 8,23 (dd, 1H, $^3J = 8,0$ Hz, $^4J = 1,5$ Hz) ; 8,17 (d, 2H, $H^{ortho'}$, $J = 8,2$ Hz) ; 8,10 (d, 2H, H^{ortho} , 8,7 Hz) ; 8,01 (dd, 1H, H^{6ph} , $^3J = 7,5$ Hz, $^4J = 1,1$ Hz) ; 7,85 (d, 1H, H^{3py} , $^4J = 1,1$ Hz) ; 7,68 (ddd, 1H, H^7 ou $H^{7'}$, $^3J = 8,6$ Hz, $^3J = 7,5$ Hz, $^4J = 1,7$ Hz) ; 7,62 (m, 5H, H^{5py} , H^{3py*} , H^{meta} et H^7 ou $H^{7'}$) ; 7,56 (d, 1H, H^8 ou $H^{8'}$, $^3J = 8,4$ Hz) ; 7,51 (d, 1H, H^8 ou $H^{8'}$) ; 7,45 (m, 4H, H^{3ph} , $H^{para'}$ et $H^{meta'}$) ; 7,39 (ddd, 1H, H^6 ou $H^{6'}$, $^3J = 8,0$ Hz, $^3J = 7,0$ Hz, $^4J = 1,0$ Hz) ; 7,35 (ddd, 1H, H^6 ou $H^{6'}$, $^3J = 8,0$ Hz, $^3J = 7,0$ Hz, $^4J = 1,0$ Hz) ; 7,20 (ddd, 1H,

H^{5ph} , $^3J = 8,0$ Hz, $^3J = 7,8$ Hz, $^4J = 1,4$ Hz) ; 7,10 (ddd, 1H, H^{4ph} , $^3J = 8,0$ Hz, $^3J = 6,8$ Hz, $^4J = 1,3$ Hz) ; 4,29 (m, 2H, CH_2^a ou CH_2^d) ; 4,18 (m, 2H, CH_2^a ou CH_2^d) ; 3,65 (m, 2H, CH_2^b ou CH_2^c) ; 3,60 (m, 2H, CH_2^b ou CH_2^c) ; 1,49 (s, 9H, $t-Bu^{py*}$) ; 1,46 (s, 9H, $t-Bu^{py}$).

RMN ^{13}C [1H] (75 MHz, $CDCl_3$) : 175,10 (C^4 ou $C^{4'}$) ; 174,90 (C^4 ou $C^{4'}$) ; 165,27 (C^6) ; 163,69 (C^{4py*}) ; 163,62 (C^{4py}) ; 158,05 (C^{2py}) ; 156,08 (C^2) ; 155,85 ($C^{2'}$) ; 155,26 (C^{10} ou $C^{10'}$) ; 155,18 (C^{10} ou $C^{10'}$) ; 154,43 (C^{py*}) ; 151,63 (C^{6py}) ; 147,08 (C^{2ph}) ; 142,21 (C^{1ph}) ; 140,35 (C^3 ou $C^{3'}$) ; 140,22 (C^3 ou $C^{3'}$) ; 138,61 (C^{6py}) ; 133,21 (C^7 ou $C^{7'}$) ; 133,17 (C^7 ou $C^{7'}$) ; 131,89 (C^{para}) ; 131,64 (C^{meta}) ; 131,41 (C^{5ph}) ; 130,90 (C^{ipso}) ; 130,70 (C^{ortho}) ; 128,90 ($C^{ortho'}$) ; 128,35 (C^{ortho}) ; 126,92 (C^{ipso}) ; 125,75 (C^5 ou $C^{5'}$) ; 125,71 (C^5 ou $C^{5'}$) ; 124,80 (C^{5py*}) ; 124,47 (C^6 ou $C^{6'}$) ; 124,44 (C^6 ou $C^{6'}$) ; 124,21 ($C^{para'}$) ; 124,18 (C^{3ph}) ; 123,66 (C^{4ph}) ; 119,09 (C^{3py}) ; 118,03 (C^8 ou $C^{8'}$) ; 117,97 (C^8 ou $C^{8'}$) ; 115,53 (C^{5py*}) ; 114,42 ($X3\pi\psi^*$) ; 111,11 ($X\beta$) ; 106,62 (C^α) ; 71,47 (C^a ou C^d) ; 71,47 (C^a ou C^d) ; 70,13 (C^b ou C^c) ; 36,02 ($C_{IV}^{t-Bupy*}$) ; 35,75 (C_{IV}^{t-Bupy}) ; 30,58 ($CH_{3t}^{t-Bupy*}$) ; 30,36 (CH_3^{t-Bupy}).

$[(C^AN^N)Pt-C\equiv C-FLVO-]_2(CH_2CH_2O-CH_2CH_2)$ (11)



Sous atmosphère inerte, du méthanolate de sodium (455 mg, 8,41 mmol, 40 éq.) est mis en solution dans 20 mL de méthanol distillé à 0°C. A cette solution, et à température ambiante, est ajouté le composé **8** (125 mg, 0,21 mmol, 1 éq.) puis le mélange est agité 30 min à 40°C avant d'ajouter $(N^AN^C-tBu-pbpy)PtCl$ (302 mg, 0,53 mmol, 2,5 éq.). La solution est mise au reflux 12h (suivi CCM, $CHCl_3/MeOH$, 99 : 1). Après retour à température ambiante, de la saumure est ajoutée et la phase aqueuse est extraite au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et concentrée sous

pression réduite. Une chromatographie sur gel de silice ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, de 100% à 98/2) permet d'obtenir le produit **9** sous la forme d'une poudre orange (185 mg, 54%).

Spectrométrie de masse haute résolution [M^+] : m/z calculé pour $\text{C}_{87}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_7\text{Pt}_2$ 1666,5124 ; mesuré 1666,5129.

Analyse élémentaire pour [$\text{C}_{87}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_7\text{Pt}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] : calculée C, 61,20% ; H, 4,78% ; N, 3,32% ; trouvée C, 61,22% ; H, 4,70% ; N, 3,28%.

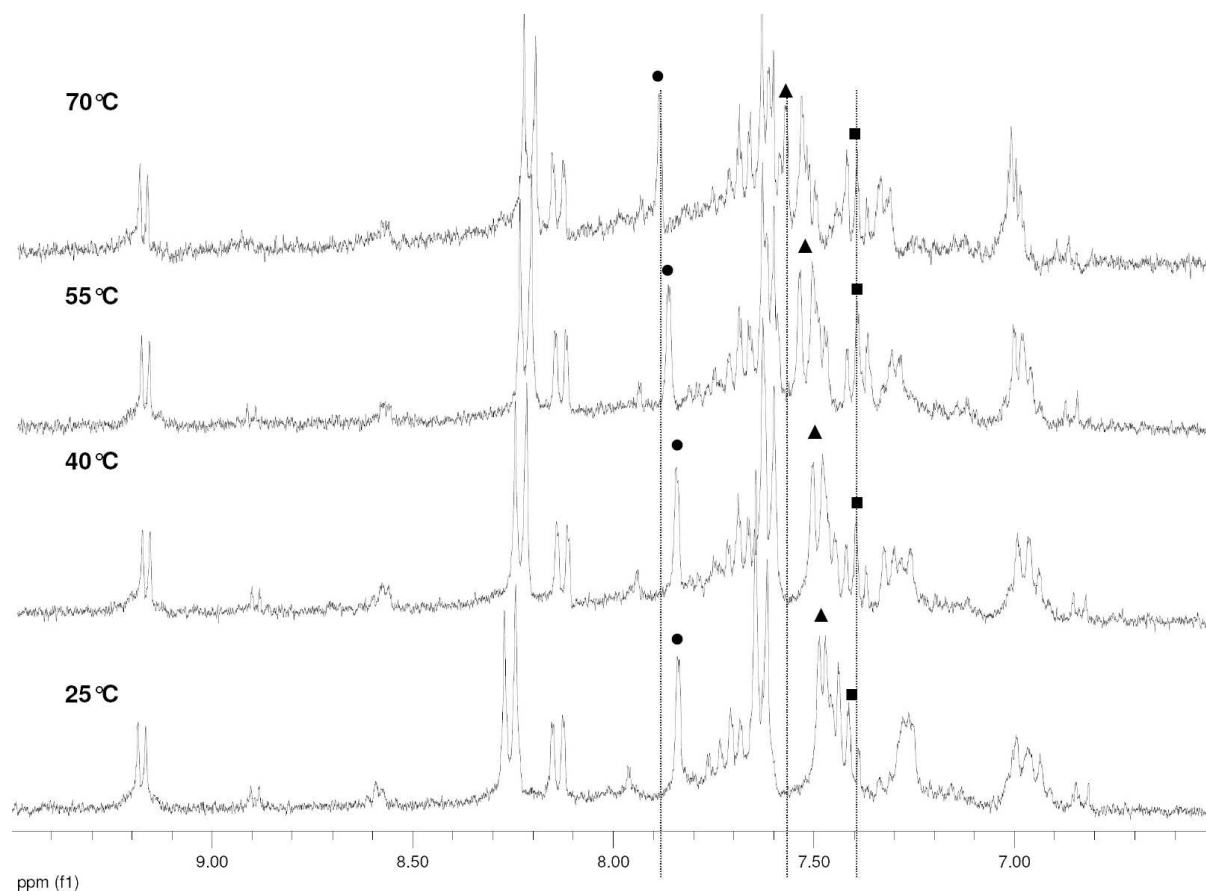
Numérotation : $\text{CH}_2^a = \text{CH}_2^d$, $\text{CH}_2^b = \text{CH}_2^c$; les signaux sont équivalents entre les deux fragments métalliques.

RMN ^1H (300 MHz ; CDCl_3) : 9,32 (d, 1H, $^3J = 5,72$ Hz, $\text{H}^{6\text{py}}$) ; 8,28 (d, 2H, $^3J = 8,58$ Hz, H^{ortho}) ; 8,27 (dd, 1H, $^3J = 8,10$ Hz, $^4J = 1,7$ Hz, H^5) ; 7,73 (d, 2H, $^3J = 8,58$ Hz, H^{meta}) ; 7,67 (ddd, 1H, $^3J = 8,54$ Hz, $^3J = 7,06$ Hz, $^4J = 1,62$ Hz, H^7) ; 7,59 (d, 1H, $^3J = 7,8$ Hz, H^8) ; 7,52 (d, 1H, $^4J = 1,6$ Hz, $\text{H}^{3\text{py}}$) ; 7,41 (3H, m, H^6 , $\text{H}^{6\text{ph}}$ et $\text{H}^{5\text{py}}$) ; 7,27 (d, 1H, $^4J = 1,04$ Hz, $\text{H}^{5\text{py}*}$) ; 7,15 (d, 1H, $^4J = 1,04$ Hz, $\text{H}^{3\text{py}*}$) ; 7,10 (m, 1H, $\text{H}^{4\text{ph}}$) ; 6,91 (m, 2H, $\text{H}^{3\text{ph}}$ et $\text{H}^{5\text{ph}}$) ; 4,40 (m, 4H, CH_2^a) ; 3,94 (m, 4H, CH_2^b) ; 1,44 (s, 18H, *t*-Bu).

RMN ^{13}C [^1H] (75 MHz ; CDCl_3) : 174,94 (C^4) ; 164,01 ($\text{C}^{6\text{py}*}$) ; 162,15 ($\text{C}^{4\text{py}*}$) ; 162,03 ($\text{C}^{4\text{py}}$) ; 157,52 ($\text{C}^{2\text{py}}$) ; 155,84 (C^2) ; 155,17 (C^{10}) ; 154,94 ($\text{C}^{2\text{py}*}$) ; 153,01 ($\text{C}^{6\text{py}}$) ; 146,84 ($\text{C}^{2\text{ph}}$) ; 143,72 ($\text{C}^{1\text{ph}}$) ; 140,39 (C^3) ; 137,92 ($\text{C}^{6\text{ph}}$) ; 133,10 (C^7) ; 132,81 (C^{para}) ; 131,83 (C^{meta}) ; 130,43 ($\text{C}^{5\text{ph}}$) ; 128,37 (C^{ortho}) ; 126,66 (C^{ipso}) ; 125,72 (C^5) ; 124,41 (C^6) ; 124,23 (C^9) ; 124,11 ($\text{C}^{5\text{py}}$) ; 123,73 ($\text{C}^{4\text{ph}}$) ; 122,72 ($\text{C}^{3\text{ph}}$) ; 122,51 (C^α) ; 119,10 ($\text{C}^{3\text{py}}$) ; 117,6 (C^8) ; 114,62 ($\text{C}^{5\text{py}*}$) ; 113,99 ($\text{C}^{3\text{py}*}$) ; 105,86 (C^β) ; 71,41 (CH_2^a) ; 70,81 (CH_2^b) ; 35,79 ($\text{C}_{\text{IV}}^{\text{py}*}$) ; 35,47 ($\text{C}_{\text{IV}}^{\text{py}}$) ; 30,65 ($\text{C}^{t\text{-Bupy}*}$) ; 30,41 ($\text{C}^{t\text{-Bupy}}$).

Expérience de spectroscopie RMN ^1H en température du complexe **11**.

L'étude en spectroscopie RMN ^1H s'est déroulée dans l'acétonitrile- D_3 de 25°C à 70°C avec une accrémentation de 15°C .



Extrait du spectre RMN ^1H du complexe **11** dans CD_3CN de 25°C à 70°C : ● $\text{H}^{3\text{py}*}$ ▲ $\text{H}^{5\text{py}*}$ ■ $\text{H}^{5\text{py}}$

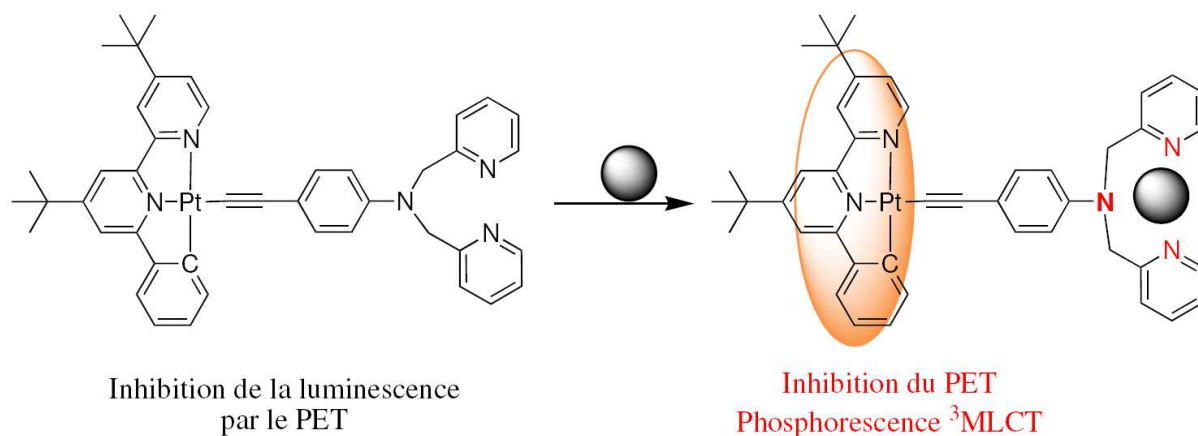
CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse concernait l'étude et la compréhension des processus de modulation des propriétés de luminescence de complexes cyclométallés du platine (II) en présence de cations métalliques. Nous nous sommes orientés vers la conception de composés du platine (II) à ligand phénylbipyridine fonctionnalisés par des ligands acétylures porteurs de récepteurs aptes à la coordination de cations de métaux de transition.

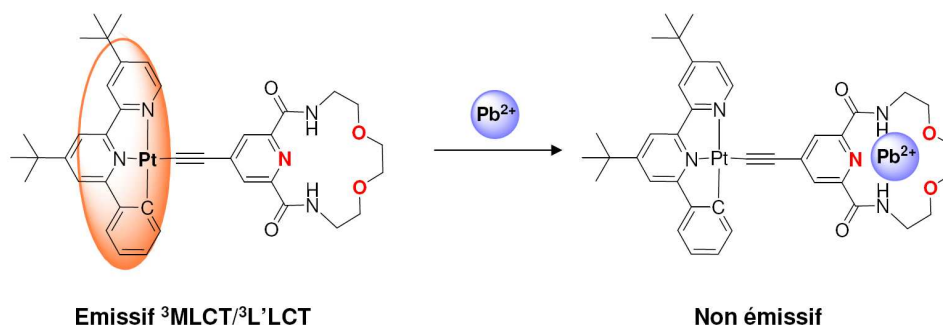
Le choix des complexes acétylures phénylbipyridine du platine ($[C^N^N]Pt$) s'est avéré judicieux. Ces complexes présentant des propriétés émissives intéressantes, phosphorescence ($^3MLCT + ^3L'LCT$), durée de vie, rendement quantique, qui se sont révélés sensibles à la présence de cations métalliques en interaction avec les récepteurs associés.

Notre choix des récepteurs a été motivé par la recherche de nouveaux modes de modulation de processus photoluminescents liés aux complexes de platine. Au cours de nos études, nous avons pu mettre en évidence que la complexation des cations métalliques au niveau des récepteurs provoque des réponses très variées : exaltation de l'émission, extinction de l'émission, basculement phosphorescence à fluorescence. Ces processus ont pu être explicités au travers des différents chapitres de cette thèse.

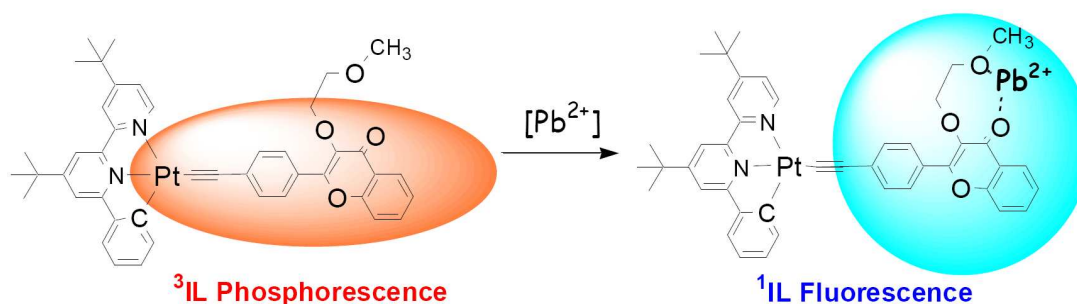
Dans une première étude (Chap. II), nous avons observé que le complexe $[C^N^N]Pt-C\equiv C-DPA$, comportant un récepteur de type dipycolylaniline, est peu émissif. Par contre, l'addition des cations métalliques (Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+}) exalte l'émission. Ces observations peuvent être rationalisées de la façon suivante : dans le complexe libre, en absence de cation, l'émission est piégée par un transfert d'électron photoinduit émanant de la paire libre du groupe amino. Cette paire libre étant engagée dans la coordination des cations (Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+}), l'inhibition d'émission est levée.



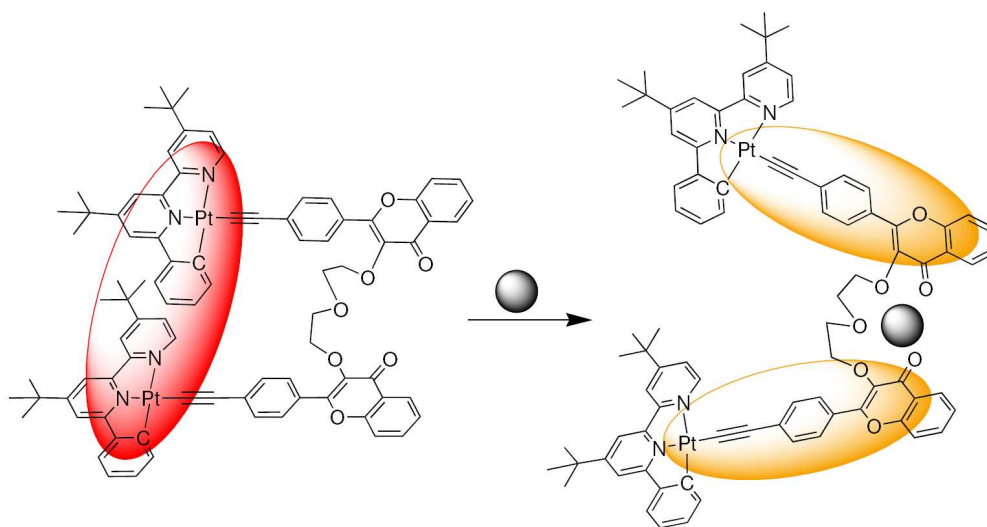
L'introduction d'une pyridine macrocyclique (Pymac) sur le co-ligand acétylure induit un comportement très différent (Chap III). A l'état libre, le complexe $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]Pt-C\equiv C-Pymac$ est émissif, et présente une émission de type $^3MLCT-^3L'LCT$, typique de ces composés. La complexation sélective du plomb (II) provoque une perturbation importante des niveaux des LUMO du système, mise en évidence en spectrométrie d'absorption. Il en résulte un basculement des transferts de charge $MLCT/L'LCT$ vers un transfert de charge $ML'CT$. Ceci induit une inhibition de la luminescence, la nouvelle transition n'étant pas émissive.



Nous avons ensuite montré que la combinaison avec un récepteur flavonoïde, luminescent, aboutit à une réponse particulièrement pertinente (Chap. IV). En effet, à l'état libre, les complexes de platine associés à un ligand éthynylflavone présentent une émission de phosphorescence avec une durée de vie particulièrement longue ($\tau \approx 20 \mu s$), qui est attribuée à un état excité 3IL . Cet état triplet, des transitions interdites intraligand de la flavone, est permis par la présence du platine. En présence de cation, les niveaux énergétiques des systèmes $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]Pt$ et de la flavone sont fortement perturbés et le niveau 3IL n'est plus accessible. Les deux fragments semblent déconnectés : on peut observer l'émission de fluorescence 1IL du flavonoïde et l'émission de phosphorescence 3MLCT du fragment $[C^{\wedge}N^{\wedge}N]Pt$ de façon contigüe. Ce basculement, $^3IL \rightarrow ^1IL + ^3MLCT$, se traduit par deux effets : un déplacement important des longueurs d'onde d'émission ($\lambda_{^3IL} = 565 \text{ nm} / \lambda_{^1IL} = 425\text{-}450 \text{ nm}$) et par les durées de vie des état émissifs très distincts, respectivement $17 \mu s$ et $1,7 \text{ ns}$.

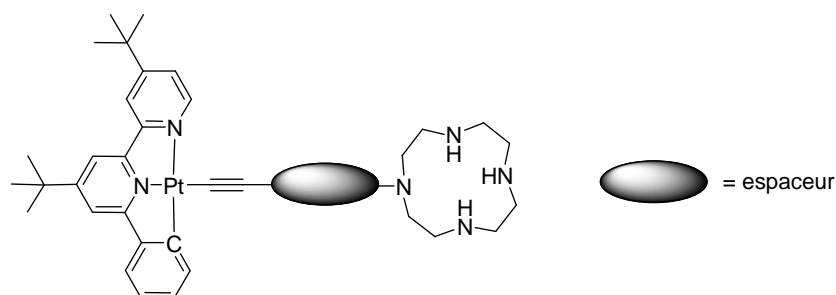


Le dernier chapitre de cette thèse poursuit cette approche en l'appliquant à des systèmes bimétalliques, où les deux centres de platine sont reliés par une chaîne flexible au niveau du récepteur flavonoïde. Cette configuration permet l'établissement d'interactions Pt--Pt intramoléculaires : le spectre d'émission présente une large bande d'émission dans le proche infrarouge ($\lambda_{\text{em}} = 780 \text{ nm}$), typique des transitions $^3\text{MMLCT}$. De façon intéressante la coordination de cations métalliques supprime l'émission située dans le proche infrarouge au profit d'une émission ^3IL , située dans le visible. La coordination de cations permet le contrôle des interactions.

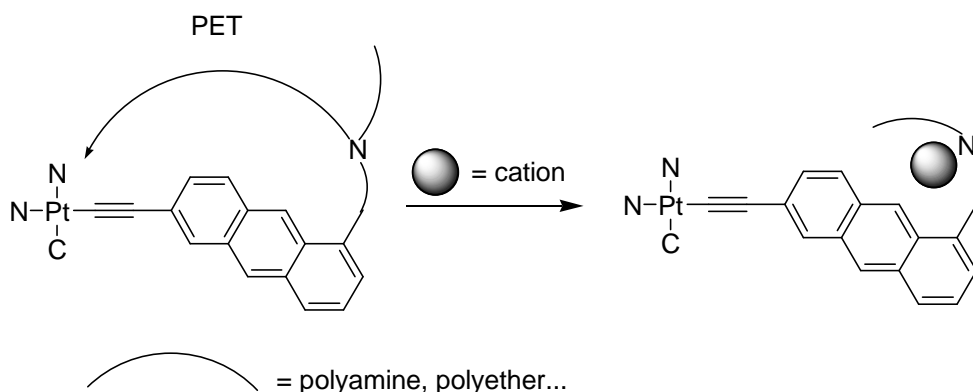


Ces résultats sont très encourageants pour deux raisons principales. D'une part, ce complexe peut servir de base pour la conception de sonde moléculaire par dosage ratiométrique. D'autre part, nous validons le fait que les interactions intramoléculaires peuvent être contrôlées par la coordination de cation. Pour une meilleure compréhension du système, la synthèse et l'étude d'un complexe sans groupements encombrants sont envisagées. En effet, l'absence des groupements *t*-butyles devrait favoriser les interactions intramoléculaires. Une étude par modélisation moléculaire devra être réalisée pour une meilleure compréhension du système. D'autre part, il serait intéressant de modifier le système afin de pouvoir appliquer le principe à un complexe sélectif d'un cation.

Nous avons conçu et synthétisé des complexes de platine (II) à ligand acétylure originaux, aptes à la reconnaissance du plomb (II). De plus, les processus décrits peuvent nous donner des perspectives pour la continuité de ce travail, notamment sur la détection de cations. Par exemple, il serait intéressant d'élargir nos systèmes à d'autres métaux de transition, ainsi que d'augmenter les constantes d'association. Ce point pourrait être atteint en synthétisant le complexe ci-dessous portant un cyclame sur le ligand éthylénique. Le ligand azoté permettrait d'avoir un système « off-on » avec les hétéroatomes aptes à donner des électrons (PET).

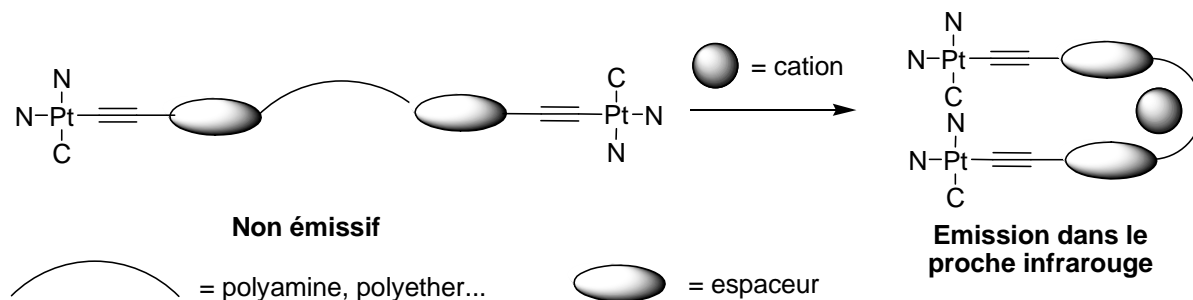


En s'inspirant des travaux effectués au cours du premier chapitre et de ceux réalisés avec les flavonoïdes, nous pouvons envisager un complexe de platine où le co-ligand serait constitué d'un récepteur émissif, tel qu'un anthracène substitué par une amine apte à coordonner des cations métalliques. Il est connu qu'un co-ligand fortement aromatique peut conférer une émission basée sur l'état triplet de ce ligand,¹ ce qui présente un avantage certain pour la détection en temps résolu. De plus, la présence de l'amine devrait inhiber l'émission du complexe et sa participation à la coordination restaurer l'émission (système « off-on »).²



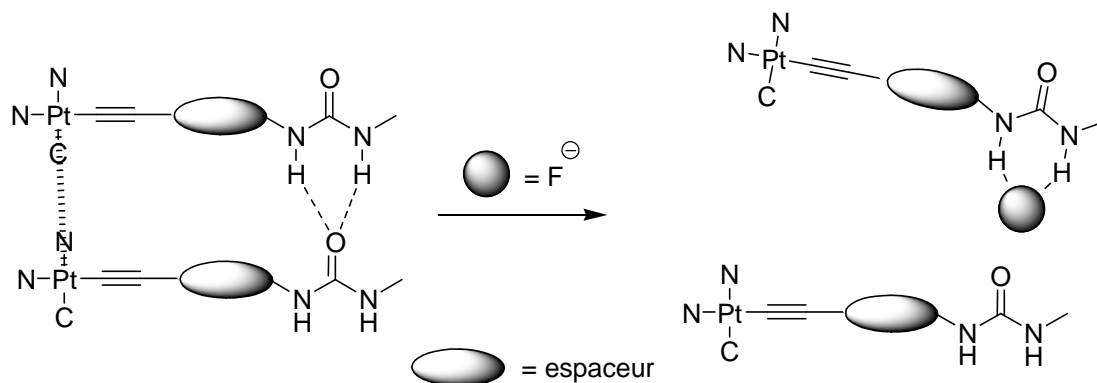
Cette approche permettrait de conjuguer la richesse des systèmes fluorescents organiques pour la détection et l'apport de l'organométalliques en terme de luminescence, qui permet d'atteindre des états émissifs phosphorescents. Ceci constitue un atout, du fait des durées de vie longues, pour la détection en milieu comportant des entités fluorescentes.

L'approche développée dans le dernier chapitre des complexes binucléaires de platine pourrait être étendue à des complexes où les deux centres métalliques sont reliés par une chaîne polyamine ou polyéther. Ainsi, la coordination d'un cation par cette dernière devrait induire des interactions Pt--Pt. De plus, la présence des hétéroatomes (aptés à donner des électrons, cf. PET) permettrait d'avoir une exaltation de la luminescence.



En accord avec le principe développé par Ralph Pearson,³ il serait intéressant d'introduire des hétéroatomes autres que l'oxygène et l'azote, dans le but d'avoir une meilleure sélectivité envers les cations de métaux de transition et de métaux lourds. En effet, l'introduction d'atomes de soufre ou de sélénium, en plus des atomes d'oxygène, permet d'améliorer la sélectivité et les constantes d'association.⁴

Une ouverture vers la reconnaissance d'anions est une autre possibilité avec, par exemple, la reconnaissance des ions fluorures. Ces anions présentent une toxicité importante, notamment pour les organismes aquatiques, allant jusqu'à l'interruption de processus métaboliques tels que la synthèse de protéines.⁵ En continuité avec le concept présenté dans le dernier chapitre, nous pouvons envisager un complexe de platine dont le ligand acétylénique serait porteur de fonctions amides connues pour être à la fois donneur et accepteur de liaison hydrogène. Ainsi en absence d'anion, les liaisons hydrogènes favoriseraient les interactions Pt--Pt, caractérisées par une émission dans le proche infrarouge. La présence d'ions fluorures devrait rompre les liaisons hydrogènes en même temps que les interactions, ce qui devrait être mis en évidence par la disparition de l'émission dans le proche infrarouge.



Au titre de perspectives plus larges, les processus décrits au cours de cette thèse pourraient trouver des applications au-delà du seul domaine de la reconnaissance moléculaire.

Par leurs caractéristiques photophysiques propres et du caractère modulable de celles-ci, les complexes de platine à ligand acétylures ouvrent des possibilités non encore explorées en photonique moléculaire.⁶ Par exemple, jouer sur les possibilités de modulations d'états excités de ces complexes, essentiellement basés sur des forts transferts de charge permet d'envisager des ouvertures en tant qu'interrupteurs moléculaires pour l'optique non linéaire. Les modifications importantes des propriétés d'émission liées à des environnements différents peuvent bien sûr présenter un atout majeur pour des applications en microscopie de luminescence. Cette approche nécessite cependant un travail en amont pour rendre compatible l'utilisation des complexes de platine cyclométallés au titre de sondes phosphorescentes dans des milieux polaires.

Enfin, nous pouvons envisager que les propriétés de luminescence pourraient également être utiles des dispositifs électroluminescents (OLED)⁷. La gamme d'émissions rencontrée (visible et NIR) au cours de cette thèse en est un atout prometteur.

Références bibliographiques :

- (1) Pomestchenko, I. E.; Castellano, F. N. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3485-3492.
- (2) Kim, S. Y.; Hong, J.-I. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2822-2824.
- (3) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- (4) Li, M.-J.; Ko, C.-C.; Duan, G.-P.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Organometallics* **2007**, *26*, 6091-6098.
- (5) Camargo, J. A. *Chemosphere* **2003**, *50*, 251-260.
- (6) Batema, G. D.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Walree, C. A.; Donegá, C. d. M.; Meijerink, A.; Havenith, R. W. A.; Pérez-Moreno, J.; Clays, K.; Büchel, M.; Dijken, A. v.; Bryce, D. L.; van Klink, G. P. M.; Koten, G. v. *Organometallics* **2008**, *27*, 1690-1701.
- (7) Williams, G. J. A.; Develay, S.; Rochester, D. L.; Murphy, L. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252*, 2596-2611.

Résumé

Les complexes de platine (II) cyclométallés et à ligand acétylure ont une phosphorescence intense et sensible à l'environnement chimique. Leur utilisation en tant que sondes luminescentes est en accord avec le besoin actuel de nouveaux matériaux moléculaires.

Nous avons choisi d'incorporer en position acétylénique un récepteur apte à la coordination de cations de métaux de transition. Le choix du motif a été motivé par ses aptitudes à la fois à la coordination de cations et à moduler les propriétés luminescentes.

Notre stratégie s'est révélée être fructueuse avec le développement de sondes sélectives, notamment à l'ion plomb (II). La coordination du cation par le récepteur provoque des réponses très variées : exacerbation de l'émission, extinction de l'émission, basculement phosphorescence à fluorescence. Ces processus sont explicités au cours des différents chapitres de cette thèse.

Abstract

Cyclometallated platinum (II) acetylide complexes are known for their strong phosphorescence which is versatile to its chemical environment. The use of such complexes is in adequacy to the actual need in luminescent molecular.

The acetylide ligand integrates the receptor which is able to coordinate transition metal cations. The choice of the receptor lies in both its fitness in the cation coordination and in contribution to the luminescence properties of the complex.

Our strategy was successful; we report series of complexes which are selective, namely to lead cation. In addition, cation binding gives rise to a variety of unprecedented photoluminescent processes: improving or quenching the luminescence, switching phosphorescence to fluorescence. The origin of those processes is depicted through the different chapters of this thesis.

Mots clés : Complexes métalliques, Composés organoplatineux, Bipyridine, Luminescence, Métaux lourds, platine